



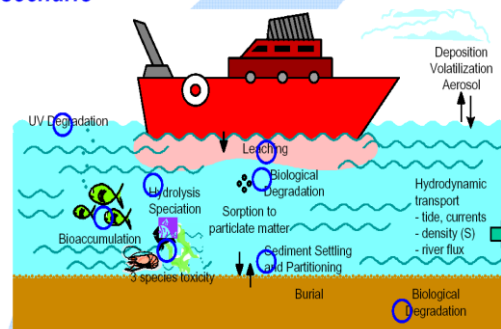
**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID**

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS DE MINAS**



## ***Evaluación de efectos de biocidas contenidos en recubrimientos “antifouling” (AF coatings) en ecosistemas marinos***

*The requirement studies cover marine exposure scenario*



*Proyecto Fin de Máster presentado por:*

**José Vicente Alonso Felipe**

*Dirigido por:*

**Eduardo de Miguel García**

*Para acceder al:* **MASTER OFICIAL EN INVESTIGACIÓN, MODELIZACIÓN Y ANÁLISIS DEL RIESGO EN MEDIO AMBIENTE**

**JULIO 2011**

## INDICE

Página

<b>1. INTRODUCCION .....</b>	<b>8</b>
1. 1. Antecedentes .....	8
1. 2. Ubicación, cuantificación y naturaleza del fenómeno del <i>biofouling</i> .....	14
1.3. Tráfico marítimo y los gases de efecto invernadero .....	18
1.4. Evaluación ecotoxicológica de biocidas en el medio marino .....	20
1.5. Toxicidad del TBT y derivados para el medio acuático .....	22
1.6. Marco legislativo en el que se desarrolla el uso de biocidas .....	29
 1.7. Estado del arte.Tecnología de los recubrimientos <i>antifouling</i> .....	 32
1.7.1. Recubrimientos de matriz soluble .....	32
1.7.2. Recubrimientos de matriz insoluble .....	32
1.7.3. Pinturas antiadherentes .....	33
1.7.4. Polímeros auto-pulimentantes (SPC) .....	35
1.7.5. Polímeros de reducción controlada (CDP) .....	36
1.7.6. Sistemas eléctricos y electromagnéticos .....	36
1.7.7. Sistemas emisores de ultrasonidos .....	36
1.7.8. Comparativa de los principales sistemas AF y nuevas alternativas .....	 37
 1.8. Estado del sector de embarcaciones de recreo .....	 39
1.9. Esquema general de todas las tecnologías disponibles .....	40
1.10. TBTO y Derivados. Biocidas alternativos .....	41
1.11 Objetivos generales y específicos .....	46
 1.12 Descripción de los biocidas antifouling seleccionados .....	 48
1.12.1 Tributilestaño (TBT) .....	48
1.12.2 Dibutilestaño dicloruro (DBTDC) .....	52
1.12.3 Compuestos de cobre .....	56
1.12.4 DCOIT (dicloro-2-n-octil-4 isotiazol-3-ona) .....	62
1.12.5 Zinc Piritone ó Zn Omadine (ZnPT) .....	65
1.12.6 Diuron (3-(3,4-diclorofenil) - 1,1 – dimetilurea) .....	68

<b>2.- MATERIALES Y METODOS .....</b>	<b>71</b>
<b>2.1 Modelos para Evaluación de Riesgo Ambiental de biocidas</b>	
<i>antifouling</i> .....	71
2.1.1 Bases científicas para la evaluación del riesgo ecológico .....	61
2.1.2 Otros criterios para evaluación riesgo .....	77
2.1.3 Metodología para evaluación inicial de peligro para el medio ambiente según Reglamento CE Nº 1272/2008 .....	78
2.1.4 Clasificación criterios PBT medio ambiente Canadá .....	83
2.1.4.1 Clasificación de Riesgos Ambientales .....	83
2.1.4.2 Las Tablas de Criterios: <i>Risk Evaluation Framework</i> .....	84
2.1.4.3. La toxicidad acuática .....	84
2.1.4.4. Bioacumulación (BCF) .....	85
2.1.4.5. Persistencia .....	86
2.1.5 Clasificación criterio PBT medio ambiente Nueva Zelanda .....	87
2.1.5.1. Persistencia .....	88
2.1.5.2. Bioacumulación .....	89
2.1.5.3. Toxicidad y efectos biológicos adversos .....	90
2.1.6 Otros índices de riesgo de biocidas para sistemas acuáticos.....	92
<b>2.2. Metodología aplicada a la evaluación de riesgos para ecosistemas por relación Exposición/Efecto (PEC/PNEC) .....</b>	<b>94</b>
2.2.1 Determinación de PNEC .....	95
2.2.1.1 Ensayos de toxicidad aguda .....	96
2.2.1.2 Criterios para la selección del organismo de prueba .....	96
2.2.1.3 Cálculo de la PNEC ( <i>Predicted No-Effect Concentration</i> ) .....	97
<b>2.2.2. Modelos idóneos para transporte y distribución medioambiental de biocidas .....</b>	<b>100</b>
<b>2.2.3. Cuantificación del riesgo .....</b>	<b>103</b>

2.3. Determinación de la concentración esperada (PEC) .....	104
2.3.1. Modelo MAMPEC .....	106
2.3.1.1. Estimación de la emisión de biocida: modelos de emisión para recubrimientos <i>antifouling</i> .....	109
2.3.1.1.1 Determinación del grado de lixiviación .....	110
2.3.1.1.2 Estimación del área sumergida del barco .....	114
2.3.1.1.3 Estimación de la intensidad de tráfico marítimo .....	115
2.3.1.1.4 Mecanismos de movimiento de aguas en entornos costeros .....	120
2.3.1.1.5 Prototipo de entornos ambientales .....	122
2.3.1.2 Propiedades y distribución del compuesto en entorno marino .....	127
2.3.1.2.1 Distribución del biocida en columna de agua .....	129
2.3.1.2.2 Distribución del biocida en la capa de sedimento .....	130
2.3.1.2.3 Partición y exposición. Concentraciones de equilibrio . ....	131
2.3.1.2.4 Concentraciones de fondo .....	132
2.3.1.2.5 Resultados obtenidos y presentaciones MAMPEC .....	133
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	138
3.1. Índices de Riesgo prospectivos para medio ambiente .....	138
3.1.1. Clasificación PBT basada en criterios (CEPA) .....	138
3.1.2. Clasificación PBT basada en criterios autoridades medioambientales de Nueva Zelanda .....	141
3.1.3. Índice de riesgo global .....	144
3.1.4 Discusión resultados clasificación según índices de riesgo PBT .....	146
3.2. Evaluación de riesgo para ecosistemas de los biocidas por comparación PEC/PNEC .....	148
3.2.1 Determinación del valor de PNEC .....	148
3.2.2 Resultados de las simulaciones por programa MAMPEC para determinar PEC en medio marino .....	150
3.2.2.1. Valores de PEC previstos por MAMPEC para puerto comercial .....	150
3.2.2.2 Valores de PEC previstos por MAMPEC para alrededores del puerto ( <i>surrounding</i> ) .....	157

3.2.3 Discusión resultados clasificación según razón PEC/PNEC en puerto ( <i>harbour</i> ) .....	161
3.2.4 Discusión resultados clasificación según razón PEC/PNEC en alrededores puerto ( <i>surrounding</i> ) .....	162
 4. CONCLUSIONES .....	 163
4.1. Conclusiones clasificación por índice de riesgo PBT .....	163
4.2. Conclusiones clasificación PEC/PNEC .....	164
4.3. Conclusiones finales .....	165
 5. BIBLIOGRAFIA - REFERENCIAS - Páginas Web .....	 166
5.1. Bases datos ecotoxicidad biocidas .....	172
5.2. Bases datos propiedades físico-químicas y medioambientales biocidas .....	173
5.3 Páginas WEB consultadas .....	174

## **ANEXO I: TABLAS BIOCIDAS**

## **ANEXO II: REGISTROS MODELIZACIONES MAMPEC**

## ***RESUMEN***

De entre los diversos grupos de contaminantes que pueden ser dañinos para ecosistemas acuáticos, sobresalen en los últimos años los biocidas utilizados como principio activo en recubrimientos *antifouling* ó pinturas anti-incrustantes para cascos de barcos y todo tipo de equipamiento sumergido ó en contacto con agua. Estos recubrimientos se aplican como sistema de protección para combatir la formación y asentamiento de comunidades bioincrustantes (*fouling*) frente a superficies expuestas al agua, también tienen como finalidad proteger frente a la corrosión de tipo químico y biológico. Normalmente estas pinturas anti-incrustantes son aplicadas en embarcaciones comerciales y de recreo, plataformas petrolíferas, tuberías submarinas, compuertas de presas, instalaciones destinadas a acuicultura, entre otro equipamiento.

La utilización de biocidas en la formulación de pinturas anti-incrustantes para barcos ha sido propuesta por muchos investigadores como la aplicación de más impacto para los ecosistemas marinos, debido al intenso tráfico marítimo mundial que provoca la difusión de biocidas contaminantes en los mares, sobre todo en zonas costeras, bahías y puertos que es donde se magnifica el problema.

Los llamados recubrimientos *antifouling* de segunda generación fueron los primeros que emplearon el tributilestaño (TBT) como principio activo en su formulación, a pesar de su gran eficacia y amplia utilización, al cabo del tiempo se ha demostrado su alta toxicidad y persistencia; por lo que existe una gran actividad investigadora en la búsqueda de alternativas asimismo eficientes pero más respetuosas con el medio marino.

En este trabajo se pretende comparar los efectos para ecosistemas marinos del TBT y cinco biocidas como son dibutilestaño dicloruro, diuron (diclorofenil dimetil urea), piritionato de Zn ó *Zn omadine*, óxido de cobre (I) y DCOIT (Dicloro-2-n-octil-4-isotiazol-3-ona). Estos biocidas se han seleccionado en función de su naturaleza química diferenciada, distintas solubilidades en agua, eficacia, ecotoxicidad, persistencia y bioacumulación fundamentalmente.

Para proceder a la clasificación del riesgo para ecosistema marino de los biocidas mencionados, nos valdremos de dos metodologías, una será la evaluación de unos índices de riesgo de biocidas para ecosistemas acuáticos con el fin de realizar una clasificación prospectiva de los mismos, basada en criterios PBT (Persistencia, Bioacumulación y Toxicidad para organismos acuáticos) y otra será una evaluación de la razón de la EXPOSICIÓN, valorada como PEC (*Predictive Environmental Concentration*) con relación a los EFECTOS originados, valorados como PNEC (*Predicted No-Effect Concentration*).

Para cuantificar PEC nos valdremos de modelizaciones para ecosistemas marinos como MAMPEC (*Marine Antifoulant Model to Predict Environmental Concentrations*). Para cuantificar PNEC se hace uso de bioensayos a corto o largo plazo en organismos acuáticos.

De esta manera podremos agrupar los biocidas en diversas categorías de riesgo y así poder decidir cuando su impacto medioambiental es asumible ó no asumible, alternativas posibles y en todo caso que decisiones se deben tomar al respecto.

## ***ABSTRACT***

The occurrence and the effects of organotin compounds (OTs) have been studied since a long time, due to their widespread use and deleterious effects. Some OTs are used as biocides in antifouling paints, applied in the ship hulls to avoid attachment and growth of tube worms, mussels and barnacles. However, "nontarget" organisms may be exposed, resulting in the poisoning of biological system, originating mutations and sentencing species to extinction.

It is described the analysis of impact on marine environments of TBT (Tributyltin) and five further biocides such as: dibutyltin dichloride, diuron, Zn pyritona, copper oxide (I) and DCOIT. These biocides were chosen based on chemical features, aqueous solubility, effectiveness, ecotoxicity, persistence and bio-accumulation mainly.

Two methodologies are used for classification of risk on marine environment due to above mentioned biocides. One of them is assessment of risk indexes for marine environment based on PBT (Persistence, Bio-accumulation and Toxicity) criteria and the another is assessment of exhibition rates expressed as PEC (Predictive Environmental Concentration) versus effects caused, expressed as PNEC (Predicted No-Effect Concentration).

MAMPEC (Marine Antifoulant Model to Predict Environmental Concentrations) is used to quantify PEC. Bioassays in short and long term on aqueous organisms are used to quantify PNEC.

Consequently, a classification of biocides according to different level of risk will be obtained in order to be able to make a decision on whether the environmental impact is acceptable or not.

# 1. INTRODUCCION.

## 1. 1. Antecedentes.

Desde el mismo momento del nacimiento de la navegación, en la antigüedad, en que miles de organismos acuáticos encontraron nuevas superficies donde crecer y desarrollarse a la par que alimentarse y, de paso, corroer las estructuras de las naves y dificultar su maniobrabilidad podemos afirmar que comenzó el indeseado fenómeno de la adhesión y crecimiento de organismos en superficies sumergidas y la lucha del hombre por combatirlo [1]. Los efectos de este proceso, sin embargo, todavía se hacen presentes; la inmensa flora y fauna capaz de alojarse en las superficies y equipamiento expuesto al agua de mar de los barcos produce un sinnúmero de daños que van mucho más allá del deterioro de estos.

A continuación como información de interés relacionada con el tema que tratamos, reseño literalmente un artículo publicado en la revista de divulgación general *Selecciones del Reader's Digest* de mayo de 1976, titulado "Tenaz bálano" por Ethel Starbird, a su vez condensado de *National Geographic* (noviembre de 1973) donde ya se analizan con detalle científico los pros y contras de la bioincrustación en los barcos e instalaciones sumergidas como tema divulgativo general. Dice así: *"Si se mira desde mi punto de vista, comentó Bobby Pruitt, las bellotas de mar no son muy recomendables. Hube de convenir en ello, Bobby, pescador profesional de cangrejos, trabaja dos veces al año durante una semana agachado debajo de su barca, puesta en seco para arrancar las bellotas marinas o bálanos aferradas al casco. Y le sale caro perder ese tiempo de pesca.*

*El molesto bálano o bellota de mar, azote de los marinos de agua salada, acaso compense en parte los inconvenientes que ha causado por su fastidiosa costumbre de segregar una sustancia pegajosa que se adhiere a casi cualquier superficie sólida, se endurece rápidamente en un medio húmedo y se mantiene intacta a temperaturas y presiones extremas. Si fuera posible analizar con éxito este pegamento y sintetizar una sustancia semejante, se obtendría un material adhesivo con el que se podrían soldar huesos rotos, reparar piezas dentarias y satisfacer cientos de necesidades industriales.*

*Bajo los auspicios del Instituto Nacional de Investigación Dental de los Estados Unidos, el profesor H.J. Bowen, de los Laboratorios de Investigación del Instituto Franklin, de Filadelfia, encabeza un grupo que trata de determinar la complicada química del pegamento de este cirrópodo. No es una sustancia muy dócil, señala Bowen, una vez curada, no es soluble en ácidos fuertes, álcalis ni disolventes proteínicos. No la atacan las bacterias y resiste temperaturas de hasta 225 °C. Hasta ahora el bálano ha ganado pocos amigos, salvo la fraternidad científica que trata de descifrar sus misterios.*

*Son un quebradero de cabeza muy caro para los navieros, me confió un directivo mientras recorriamos las instalaciones de unos astilleros. Nos detuvimos a observar a unos obreros que, en un dique seco, limpiaban con chorros de arena el casco de un petrolero incrustado de organismos marinos. Quitamos quizá unas quince toneladas de estos organismos, en su mayor parte bellotas de mar, solamente de este barco y hace menos de dos años que lo carenaron.*



*La resistencia al avance causada por la acumulación de solo seis meses puede obligar a una embarcación a gastar un 40% más de combustible para mantener su velocidad normal de crucero. Los principales adversarios de esta interminable guerra de limpieza son las muchas especies de estos cirrópodos balanomorfos que recubren las rocas y los pilotes sumergidos en la mayoría de los mares templados y tropicales y que viajan por todos los océanos, excepto los más fríos, aferrados a los cascos de los buques. La prolongada exposición al aire, las temperaturas muy bajas o el agua dulce matan a estos bálanos, pero sus duras conchas cónicas siguen pegadas a la quilla hasta que las arrancan o se desgastan.*

*La tenacidad ha sido la principal característica de la bellota de mar, por lo menos desde el período jurásico. Los fósiles encontrados en estas capas geológicas muestran bálanos que siguen adheridos a superficies invadidas hace 150 millones de años. Pero estas calamidades son mucho más antiguas; los paleontólogos creen que su origen se remonta a unos 400 millones de años.*

*Aunque viajan por todo el mundo los cirrópodos no pueden adherirse fácilmente a objetos que se desplazan con celeridad. Pero se acumulan muy pronto en los cuerpos inmóviles, como en muelles y buques anclados. Les gustan casi todas las superficies sumergidas, ya sean de madera, metal, vidrio o plástico. Se encuentran incluso en la piel de las ballenas y en los dedos de los pingüinos. Si bien estos animales inferiores irritan a los bañistas y a los dueños de embarcaciones, han intrigado a los hombres de ciencia desde hace siglos, Charles Darwin llenó su casa con diez mil especímenes y dedicó ocho años a estudiarlos, clasificarlos y describirlos en dos detalladas monografías que aún sirven de excelentes obras de consulta a los estudiosos.*

*Otro inglés, el doctor Hilary Moore, de la Facultad Rosenstiel de Ciencias Marítimas y Atmosféricas de la Universidad de Miami, en Virginia Key (Florida), se ha especializado en estos cirrópodos desde hace treinta años y los considera más amigos que enemigos. Ciertamente son molestos, admite. Pero el pescador olvida al raspar el casco de su lancha que las larvas de las lapas forman parte del plancton, primer eslabón de la cadena alimenticia que después ha de engordar su pesca y su cartera. Las bellotas de mar son muy prolíficas. Basándose en investigaciones llevadas a cabo en la isla de Man, frente a la costa noroccidental de Inglaterra, el doctor Moore calcula que los cirrópodos de este género agrupados a lo largo de 800 metros de costa engendran cerca de un billón de larvas al año. Un bálano de mares tropicales puede reproducirse a las tres semanas de haber nacido y engendra unos 10.000 en tres o más puestas anuales en el curso de una vida que dura de tres a cinco años, lo cual es una azaña para un ser, que una vez fijado en un lugar, ya nunca se desprende de él.*

*Parte de la explicación del fenómeno es que estos cirrópodos son en su mayoría hermafroditas. Pero los individuos de las especies más difundidas necesitan ser fecundados por algún vecino, lo cual se realiza por un tubo retractil y la aglomeración de las colonias facilita esta función.*

*Los hijos emergen de la concha materna como una nube de larvas microscópicas llamadas nauplios que nadan libremente. En esta etapa semejan ácaros acuáticos y muchas perecen devoradas por los animales que se alimentan del plancton.*

*Los nauplios que sobreviven llegan a la etapa de cípridos; pronto dejan de nadar y se arrastran con la ayuda de dos antenas frontales, aunque todavía son fácil presa de los cetáceos que filtran el agua para retener pequeños organismos. Los que no sucumben siguen arrastrándose en busca de un lugar permanente donde residir. Entoces en pocas horas, un líquido parduzco que sale de sus antenas los fija y los cípridos comienzan su etapa final de desarrollo para convertirse en bálanos adultos.*

*El profesor Charles Lane, también de la Universidad de Miami, reconocida autoridad en estos cirrópodos, esboza así el último acto de este sorprendente drama biológico: "Pronto después de fijarse, el animal se vuelve sobre el lomo y queda pegado en esa posición, luego se aplanan formando una especie de burbuja y comienza a construir su hogar definitivo".*

*En pocos días, el bálano joven se ha encerrado totalmente en un cono de placas calcáreas superpuestas. Parece entonces un volcán en miniatura, con cuatro láminas horizontales que tapan el cráter. El animal las aparta para comer y extiende cirros semejantes a plumas que barren el plancton hacia la boca. Aunque parece estar a salvo en su fortaleza, la bellota adulta puede ser presa de caracoles, peces y aves marinas.*

*El profesor Lane pasó muchos años en busca de una fórmula para evitar que los bálanos se adhieran a los barcos. Los fenicios probaron la resina; los griegos, el alquitrán y la cera. Pero nada surtió efecto hasta que los marinos dieron en recubrir los cascos de madera con cobre. Sin embargo, este metal produce una corrosión rápida en el acero por electrolisis y es demasiado caro para los enormes buques actuales. Por eso ahora dependemos ante todo de pinturas hechas con óxido de cobre.*

*Cuando este compuesto se separa de la pintura, forma una película tóxica que mantiene alejadas a las larvas de los bálanos en busca de asidero permanente. Pero su efecto positivo dura cuanto más unos tres años y la pintura puede costar hasta ochocientas pesetas el kilo.*

*Afortunadamente para los marinos, una lapa gigante que vive en la costa occidental norteamericana se aferra solamente a las rocas sumergidas y no a los barcos. El *Balanus nubilus* adulto llega a medir trece centímetros de altura y pesa 1300 gramos. Otros cirrópodos también presentes en todos los mares del globo son los percebes, lapas, etc." de esta forma concluye la narración literal del artículo reseñado.*

Las aguas navegables (principalmente océanos, ríos y grandes lagos) son el hábitat de gran parte de las especies de nuestro planeta, desde bacterias y plancton hasta mamíferos superiores; muchos de estos organismos se desarrollan adheridos a una superficie de mayor tamaño, sea esta inerte (como el caso de rocas) o viva, como ocurre con bacterias y algas sobre pieles de animales acuáticos.

Con el frecuente uso de equipamiento marino, instalaciones acuáticas y embarcaciones de todo tipo, creados por el desarrollo tecnológico, era de esperar que las superficies artificiales fuesen también colonizadas por diversos organismos. Además, siguiendo la misma lógica de las interacciones que ocurren en la naturaleza, la adhesión de los organismos colonizadores implica un grado de alteración de las superficies, lo cual, por lo general, dista de ser lo deseado en la mayoría de los aparatos y tecnologías desarrollados por el hombre.

Como cabe esperar, barcos y otras embarcaciones han sufrido el deterioro causado por agentes naturales durante siglos. Los problemas causados por este fenómeno, conocido como *biofouling* (ensuciamiento por organismos acuáticos), son numerosos y de gran impacto, tanto desde un punto de vista económico como ambiental. Esta acumulación ó incrustación consiste en una película orgánica compuesta por microorganismos empotrados en una matriz polimérica creada por ellos mismos (*biopelícula*) a donde pueden llegar y quedar retenidas partículas inorgánicas (sales y/o productos de corrosión) consecuencia de otros tipos de *fouling* desarrollados en el proceso [2]. Esta película compuesta por microorganismos ó *microfouling* puede dar lugar a una acumulación de organismos superiores o *macrofouling*.

Por ejemplo, un barco colonizado presenta una mayor resistencia al movimiento en el agua, dada la mayor fricción causada por la capa de organismos.

Veamos en el siguiente esquema como se desarrollan las etapas más críticas del *biofouling* [3].

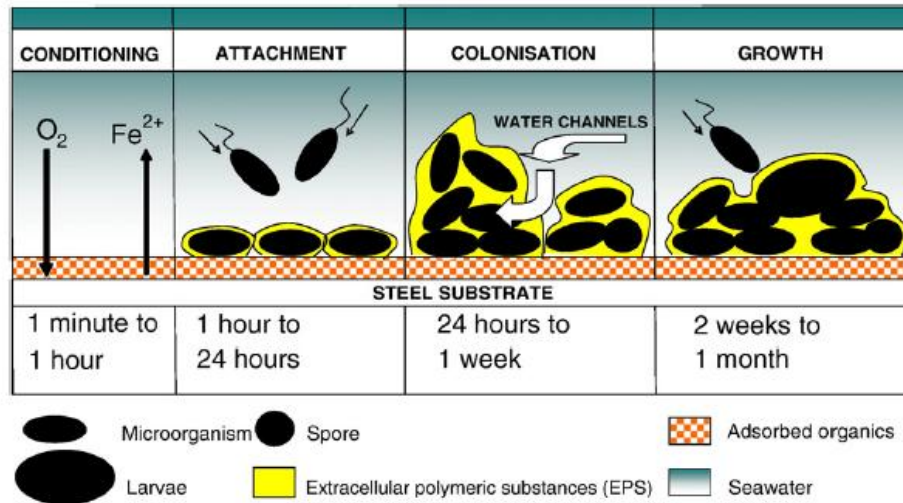


Fig 1.1 Etapas del desarrollo del biofouling.

El uso de biocidas tiene como objetivo eliminar la espesa costra de organismos vivos que se adhieren al casco de las embarcaciones. Esta carga en la superficie sumergida de las naves incrementa la fricción entre el casco y el agua lo que comporta un aumento del consumo de combustible (hasta un 40-50% con un *fouling* poco denso) y la pérdida de velocidad y capacidad de maniobra. Un barco no protegido puede acumular hasta 150 kg de estos organismos por metro cuadrado durante seis meses en el mar [4], lo que en un petrolero con 40.000 m<sup>2</sup> de obra viva supone incrementar su peso en 6.000 Tm; todo ello se cifra en cuantiosas pérdidas económicas. En efecto, una capa de una décima de milímetro puede aumentar la fricción hasta en un 15% con respecto a la de un barco limpio; esto se traduce en elevados gastos de combustible, los que se pueden elevar considerablemente, incluso en un 30%.

El conjunto de organismos que crece sobre estructuras sumergidas de origen antrópico (*fouling* ó suciedad) comprende cientos de especies incluyendo bacterias, protozoos, algas, moluscos, briozoos, cirrípidos, poliquetos tubícolas, ascidias e hidrozooos. Estos organismos se fijan eficazmente al sustrato desarrollando un rápido crecimiento y vasto potencial reproductor. Como consecuencia, el *fouling* acelera los procesos de corrosión de los materiales y provoca pérdidas en la eficacia operativa de las estructuras. Estos daños se producen sobre estructuras móviles y estacionarias afectando a embarcaciones, plataformas petrolíferas o de gas, instrumentos de investigación oceanográfica, plantas de conversión de energía térmica y equipos de sondas subacuáticas. También daña las instalaciones de acuicultura (acuarios, jaulas, conductos, bombas) y a los propios organismos cultivados.

Considerando las dimensiones de los barcos modernos, y la cantidad de embarcaciones presentes en los océanos (se estima en 90.000 a 100.000 barcos la flota naviera mercante mundial), solo este motivo es de suficiente preocupación en la prevención de *biofouling*. Hasta ahora no hemos considerado el costo que implica limpiar cascos de grandes dimensiones, ni los impactos económicos producidos por sacar un barco de circulación para ser sometido a necesarias limpiezas, muchas de ellas de carácter preventivo; así como el impacto medioambiental y de salud laboral generado en la limpieza del casco en dique seco.

Tampoco debemos olvidar en el dimensionado del problema el enorme crecimiento de la navegación de recreo y puertos deportivos (*marinas*), así como la acuicultura en plena expansión y con un potencial de crecimiento muy elevado donde los costes de explotación y mantenimiento de instalaciones son muy elevados consecuencia del *biofouling*.

También existen multitud de instalaciones de todo tipo sumergidas o semi sumergidas en las aguas de nuestro planeta que son susceptibles de sufrir el fenómeno del *biofouling*.

Desde un punto de vista de alteración de ecosistemas, tal vez el efecto más notorio del *biofouling* ha sido el transporte indeseado de organismos adheridos a cascos de barcos, particularmente transoceánicos, a distancias lejanas, de ecosistemas muy dispares. Así, especies nativas de ciertos mares se han convertido en plagas a miles de kilómetros de sus habitat de origen, una vez que son desprendidas de los barcos por motivos naturales o bien por limpieza. Un caso ejemplar [1] es el de la llegada de los mejillones cebra (*Dreissena polymorpha*) a los Grandes Lagos de América del Norte. Esta es una especie nativa de los mares del norte de Europa, pero una vez “exportada” se transformó en una seria plaga que está arrasando con gran parte de la biodiversidad presente en lagos y ríos, además de convertirse en una seria amenaza para miles de tomas de agua aledañas, muchas de las cuales se han visto completamente bloqueadas por colonias de estos seres. Un problema idéntico a este se está dando en gran parte de la costa mediterránea española y en ríos de nuestro país.

## 1. 2. Ubicación, cuantificación y naturaleza de fenómeno del biofouling.

El fenómeno del *biofouling* se puede abordar desde tres perspectivas:

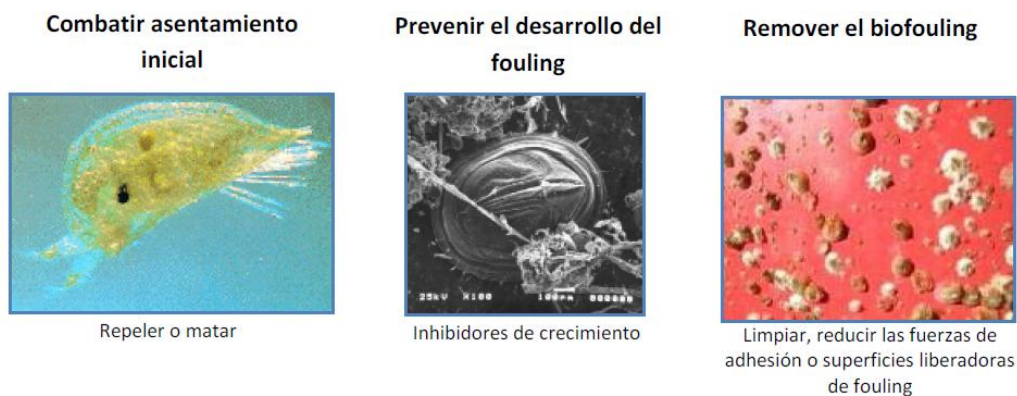
- PUNTO DE VISTA 1 : Situaciones de riesgo para los ecosistemas marinos: estuarios, bahías, deltas de ríos, marismas, mar abierto, puertos comerciales, puertos deportivos, piscifactorias , zonas de marisqueo, zonas de bateas, zonas de pesca, etc. en función del biocida empleado para combatir el *biofouling*.
- PUNTO DE VISTA 2: Diversa problemática originado en la navegación del buque: aumento de la resistencia de fricción interfase casco buque – agua, reducción de velocidad, aumento de consumo de combustible (mayor emisión de gases tipo  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ), pérdida de maniobrabilidad del buque, mas paradas por mantenimiento, más emisión de restos limpieza casco barco, etc.
- PUNTO DE VISTA 3: Se ha podido demostrar que la incrustación marina es uno de los principales contribuyentes a la introducción de especies invasivas en ecosistemas sensibles, como ha reconocido la Organización Marítima Internacional (IMO) [5].

Las especies causantes de biofouling son muy numerosas y variadas a lo largo de todos los océanos, mares, lagos, ríos, etc. de la tierra pero de forma general, todas las especies del *biofouling* identificadas pueden ser clasificadas en seis grupos principales [6], como se muestra abajo.



*Fig 1.2. Principales especies causantes de biofouling.*

Las tres principales formas [6] de combatir el *biofouling* son evitar la colonización inicial, impedir el crecimiento posterior ó crear superficies fácilmente limpiables, se muestra la secuencia de actuación.



*Fig 1.3. Estrategias para combatir el biofouling*

En este diagrama [7] se puede observar de forma secuencial como se desarrolla el fenómeno del *biofouling*:



*Fig 1.4. Secuencia del desarrollo del biofouling.*

De la misma manera que el *biofouling* en barcos nació de la mano con la navegación, la búsqueda de tecnologías para prevenirlo también tiene antecedentes históricos [1]. En efecto, los romanos revestían sus buques con cobre, el que inhibe el desarrollo de organismos en la madera, para mejorar su maniobrabilidad y vida útil. El empleo de sustancias tóxicas data ya de 700 a.C., Fenicios, Cartagineses, Romanos, Griegos empleaban para proteger los cascos de sus embarcaciones metales como cobre, plomo, arsénico, azufre, aceites, breas, etc.

En el año 1625 se constata la primera patente de pintura anti-incrustante realizada por William Beale.

En el siglo XIX comienzan a desarrollarse las primeras pinturas anti-incrustantes, a base de cobre, arsénico o mercurio mezclados con linaza o resina.



Desde aquellos tiempos se reconoció que una buena tecnología de prevención supone una gran ventaja militar; las victorias de la armada inglesa frente a las fuerzas napoleónicas se han atribuido en parte a que las naves británicas poseían una mayor velocidad debido a mejores recubrimientos. Sin embargo, con la llegada de la Revolución Industrial, los buques de madera fueron reemplazados por hierro, el cual, cuando es puesto en conjunto con cobre en una solución salina (caso del agua de mar), se disuelve. Como respuesta, el uso del cobre fue sustituido por la incrustación de metales pesados como plomo y estaño, los cuales se disolvían lentamente produciendo una capa tóxica que rodea la embarcación.

Desde los años 60 - 70 del siglo pasado y hasta hace poco tiempo, el principal compuesto activo biocida de las pinturas para barcos era el *tributilo de estaño (TBT)* normalmente proporcionado como *óxido de tributil estaño (TBTO)*, también *trifenilo de estaño (TPhT)*, aunque se presenta en gran número de combinaciones químicas, el cual presenta una alta eficacia contra la adhesión de una variada gama de organismos. No obstante, diversos trabajos científicos [8] [9] [10] han demostrado que este compuesto es muy persistente en el medio marino y altera significativamente la biología de una gran cantidad de organismos en concentraciones bajísimas, del orden de nanogramos por litro, al punto de producir entre otras alteraciones en diversos organismos marinos, mutaciones sexuales en moluscos y caracoles. Por este motivo, el uso de TBT ha sido prohibido por la Organización Marítima Internacional (IMO). En la actualidad, la mayoría de las pinturas para barcos contienen cobre incrustado en una matriz plástica; esto, sin embargo, no implica que la solución sea completamente eficaz (de hecho, muchas algas lo toleran bien), ni que no provoque daños ambientales.

En efecto, es sabido que el cobre, aunque en principio es un oligoelemento, disuelto en agua por encima de unos valores de concentración es un elemento nocivo (En Reino Unido, por ejemplo, existe un estándar para la máxima concentración de cobre en agua de mar de 5 partes por millón) [1], por lo que no sería de extrañar que en un futuro deba ser también excluido de las pinturas para barcos.

### 1.3. Tráfico marítimo y los gases de efecto invernadero.

También se debe destacar que el aumento del consumo de combustible consecuencia de las incrustaciones incrementa otro problema medioambiental generalizado como es el aumento de emisiones de gases [11] de efecto invernadero a la atmósfera tal como CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub>, así como precipitaciones de lluvia ácida que está modificando el pH de los océanos a valores más bajos; en los datos tabulados siguientes queda de manifiesto este efecto [12]. En la tabla siguiente se observa como una mayor gravedad de incrustación implica una mayor resistencia de fricción y por tanto una mayor demanda de potencia para mantener una velocidad de crucero de 15 nudos.

<b>Estado del casco del barco</b>	<b>%<math>\Delta S_T</math></b>
Recubrimiento recién aplicado	-
Sistema antiguo o limo fino	9%
Limo grueso	19%
Algas e incrustación calcárea pequeña	33%
Incrustación calcárea mediana	52%
Incrustación calcárea grande	84%

*Tabla 1.1. Efecto de diferentes niveles de incrustación del casco en la potencia del eje.*

Las emisiones de CO<sub>2</sub> del tráfico marítimo constituyen un 3,5% de las emisiones totales de CO<sub>2</sub>, según datos de la Organización Marítima Internacional.

<b>Evaluación flota mercante mundial</b>	<b>Estimación 2007 millones de toneladas</b>	<b>Pronóstico 2020 millones de toneladas</b>
Consumo total de combustible	369	486
Emisiones de CO <sub>2</sub>	1.120	1.475
Emisiones totales de SO <sub>x</sub>	16,2	22,7
Emisiones de NO <sub>x</sub>	25,8	34,2
Emisiones de PM <sub>10</sub>	1,8	2,4

*Tabla 1.2. Consumos de combustible y emisión de gases de flota mercante mundial.*

Baste como ejemplo del tráfico marítimo la siguiente estadística de movimiento de buques en España [13][14] del año 2009 facilitado por las Autoridades portuarias correspondientes y contenida en el Anuario estadístico publicado por Ministerios de Transportes de España.

	CONTENEDORES CONTAINERS		BUQUES SHIPS		PASAJEROS PASSENGERS		
	De 20 pies o mayores 20' or more	Línea Regular TEUS TEUS Embark. and disembark.	Número Number	G.T. G.T.	Embarc. y Desembarc. Regular Shipping Lines	De crucero Cruise	Total Total
A Coruña.....	4.302	7.778	1.231	12.897.657	-	53.574	53.574
Alicante.....	76.319	132.059	935	14.095.052	227.004	96.615	323.619
Almería.....	883	1.425	1.999	27.595.552	1.143.931	38.903	1.182.834
Avilés.....	19.640	2.575	700	4.345.449	-	-	-
Bahía de Algeciras.....	1.974.389	3.043.268	24.852	274.917.623	4.848.427	-	4.848.427
Bahía de Cádiz.....	70.608	106.399	1.644	25.365.901	21.761	237.066	258.827
Baleares .....	70.943	127.935	7.855	134.291.951	3.843.272	1.237.362	5.080.634
Barcelona .....	1.140.809	1.800.214	8.417	245.192.663	1.050.231	2.151.465	3.201.696
Bilbao .....	274.567	443.464	3.042	42.780.820	137.109	28.995	166.104
Cartagena .....	41.249	58.680	1.387	26.006.611	-	67.916	67.916
Castellón .....	63.011	67.075	1.231	13.151.069	-	-	-
Ceuta .....	8.503	13.464	12.287	63.298.711	2.143.221	9.654	2.152.875
Ferrol-San Cibrao .....	297	401	1.088	14.482.776	-	2.445	2.445
Gijón .....	19.262	27.465	997	11.909.184	-	4.537	4.537
Huelva .....	-	-	1.547	20.619.212	-	525	525
Las Palmas .....	675.560	1.007.207	9.679	164.189.885	793.574	611.249	1.404.823
Málaga .....	169.214	289.871	1.714	37.073.453	303.268	487.955	791.223
Marín y Ría de Pontevedra	17.974	30.590	542	3.719.515	-	-	-
Melilla .....	17.097	25.546	1.244	14.749.044	591.326	-	591.326
Motril .....	489	948	328	2.720.258	-	3.460	3.460
Pasajes .....	-	-	943	5.874.990	-	-	-
Sta. C. de Tenerife .....	214.133	346.254	15.479	182.979.483	3.764.535	582.115	4.346.650
Santander .....	1.064	1.888	1.241	16.611.147	149.986	14.557	164.543
Sevilla .....	76.187	129.736	1.243	5.503.504	-	21.422	21.422
Tarragona .....	262.504	221.203	3.012	43.183.219	-	2.223	2.223
Valencia .....	2.430.204	3.653.890	6.806	177.481.599	247.008	184.909	431.917
Vigo .....	110.496	193.921	1.995	32.596.655	-	222.948	222.948
Vilagarcía .....	10.133	16.042	279	1.703.866	-	3.549	3.549
<b>TOTAL .....</b>	<b>7.749.837</b>	<b>11.749.298</b>	<b>113.717</b>	<b>1.619.336.849</b>	<b>19.264.653</b>	<b>6.063.444</b>	<b>25.328.097</b>

*Tabla 1.3. Movimiento de buques en los principales puertos españoles año 2009.*

## 1.4. Evaluación ecotoxicológica de biocidas en el medio marino.

Consecuencia de todo lo visto es fácil observar que el empleo de ciertos biocidas eficaces desde el punto de vista de combatir el *biofouling* pueden ocasionar graves problemas ambientales a largo plazo y sobre todo en función de su persistencia en el medio. Es precisamente este aspecto de evaluación ecotoxicológica de los biocidas empleados en recubrimientos de superficies sumergidas en agua de mar y la distribución y persistencia de los mismos donde se va a centrar fundamentalmente este trabajo.

Hasta ahora los recubrimientos para barcos basan su eficacia en la reducción del *biofouling* en la lenta disolución de metales (particularmente cobre), muchas veces combinados con compuestos orgánicos. Dadas las crecientes demandas por pinturas ambientalmente aceptables, están siendo estudiados nuevos enfoques en tecnologías no tóxicas o que no impliquen la disolución de elementos nocivos, aunque hasta el momento no existe solución alguna comparable con la eficacia de las pinturas con TBT, dada la alta toxicidad de estas. Sin embargo, varias alternativas han estado en desarrollo, en particular durante los últimos 15 años. Por ejemplo, y basándose en el mismo principio de acción de los recubrimientos hasta ahora usados, una opción es la de utilizar pinturas biodegradables [1] que se disuelvan lentamente, de manera que los organismos que se le adhieran simplemente se “caigan” de la embarcación al no tener donde adherirse. Otra línea de investigación se relaciona con la identificación y extracción de productos naturales en organismos capaces de permanecer “limpios”, como ciertas hojas, plantas acuáticas como los nenúfares, esponjas, corales, algas y algunos moluscos (algunos de estos compuestos naturales son altamente tóxicos).

Un enfoque distinto, pero bastante estudiado, es el de identificar ciertas características en una superficie que inhiben la adhesión, en particular ciertas geometrías (a escala de micras o menor) y composiciones químicas (como compuestos con teflón, silanos, etc. altamente antiadherentes). También se ha evaluado el uso de impulsos eléctricos, tanto como para producir reacciones electroquímicas (la sal en el agua puede producir burbujas de hidrógeno y cloro biocidas para las especies adherentes, en presencia de ciertos voltajes) o simplemente “electrocutar” organismos que se acercan a la superficie. Por último, hay productos que, en vez de estar diseñados para prevenir adhesión, hacen que esta no sea tan firme (como lo que ocurre con muchos de los moluscos), de manera que la limpieza sea más sencilla y menos dañina para el barco y el medio ambiente. También se están desarrollando microencapsulaciones de biocidas, nanopinturas, etc. Se deben considerar también los nuevos desarrollos basados en tecnología de ultrasonidos con emisores ubicados a lo largo del casco del barco.

Más adelante se tratará detalladamente tanto la problemática del TBT, como los nuevos biocidas y tecnologías en desarrollo.

De todas maneras, uno de los más grandes desafíos de cualquier tecnología tendiente a minimizar los efectos del *biofouling* es lidiar con la gran variedad de especies que atacan las superficies. Los lagos, ríos y océanos son ecosistemas que pueden variar notablemente de un lugar a otro, por lo que las especies de un cierto punto pueden desarrollar mecanismos de adhesión muy particulares. Esto conlleva a que muchos de los productos sean capaces de prevenir la adhesión de ciertos organismos, pero también a favorecer la adhesión de otros, o bien aumentar la fuerza de adhesión de quienes logran pegarse, por lo que es necesario desarrollar biocidas de amplio espectro y poco específicos.

Las características ideales de un compuesto anti-incrustante para la industria naval deberían equilibrar la eficacia y durabilidad con niveles de toxicidad ambiental tolerables [15]. Así debería tener un amplio espectro de acción, a fin de prevenir con eficacia el establecimiento de varias especies de organismos que inician la formación del *biofilm* incrustante, baja toxicidad para mamíferos, baja solubilidad en agua, bajo potencial de bioacumulación y biomagnificación, baja o nula persistencia ambiental, protección anticorrosiva, ser compatibles con el equipamiento y técnicas de pintado actualmente en uso y con costes y durabilidad competitivos con los productos actualmente disponibles en el mercado.

Por estos motivos, todavía estamos lejos de encontrar una solución completamente satisfactoria. Sin embargo, cualquier avance que implique disminuir impactos medioambientales, costes y alteración de ecosistemas por *biofouling* es más que bienvenida, considerando el enorme tamaño de la flota naviera mundial y el gran desarrollo que seguro tendrá la acuicultura.

Dada la interrelación existente entre superficie a proteger, entorno ambiental y tecnología del recubrimiento su dependencia se muestra en la figura para un sistema [3] *antifouling*:

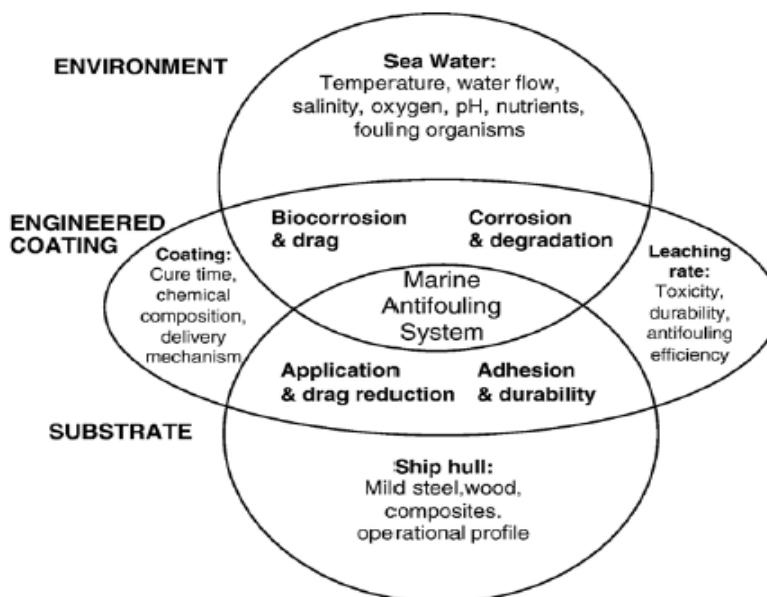


Fig 1.5. Elementos fundamentales de un sistema antifouling.

## 1.5. Toxicidad del TBT y derivados para el medio acuático.

El tributilestaño (TBT) es un biocida muy agresivo que desde el siglo pasado se utiliza como componente biocida anti-incrustante en las pinturas de los barcos. Era necesario que el TBT fuese tóxico para poder destruir los organismos que se fijasen al casco de los buques pero el principal problema fue su persistencia en el medio marino. Este biocida se acumula en los sedimentos, en particular en áreas con mucho movimiento de embarcaciones y áreas de bajo intercambio de agua como puertos, contaminando el medio ambiente marino cuando se libera de las pinturas.

Cuando el TBT empezó a usarse de forma generalizada, los científicos empezaron a encontrar concentraciones cada vez más elevadas en las zonas donde existían grandes aglomeraciones de botes y buques. En el mar abierto y las aguas oceánicas, la contaminación por TBT no se consideró un problema importante, aunque estudios posteriores demostraron que existía acumulación en peces y mamíferos.

El TBT provoca alteraciones en el sistema endocrino de los moluscos marinos y está ocasionando el desarrollo de caracteres masculinos en las hembras de caracoles. Este biocida también daña el sistema inmunitario, y exposiciones muy bajas en moluscos son los responsables de malformaciones en la concha. El TBT se dispersa ampliamente por el medio marino, se ha encontrado TBT en los tejidos de cetáceos, focas, nutrias marinas, y pájaros marinos en todo el mundo. Las muestras de tejidos y sedimentos procedentes de áreas con fuerte actividad de navegación muestran las concentraciones más elevadas de contaminación.

Los organismos donde se hallaron por primera vez pruebas de contaminación con TBT [4] fueron las ostras concretamente en la bahía de Arcachón, en la costa oeste de Francia, la contaminación ocasionada por los barcos de pesca se vinculó al alto índice de mortalidad de las larvas de ostras durante la década de los 70 y a graves deformaciones en las conchas de los ejemplares adultos que los hacían no aptos para el consumo.

En la costa sudoeste de Inglaterra [4], el envenenamiento por TBT se relacionó con el declive de la población del caracol púrpura (*Nucella lapillus*) en la década de los 80. Los estudios realizados mostraron que las hembras de dicha especie habían experimentado el fenómeno conocido como *imposex*, tras el envenenamiento por TBT: las hembras desarrollan órganos sexuales masculinos y pueden llegar a ser estériles.

Como muestra se reseñan alguna especie de interés alimenticio para el ser humano y comercial que pueden ser afectadas por los *biocidas AF* y específicamente por las organotinas. Es especialmente destacable el sistema de alimentación de estos organismos que obtienen sus nutrientes por filtración de grandes cantidades de agua de mar, pensemos, por ejemplo que un mejillón adulto llega a filtrar hasta 8 litros de agua de mar por hora por lo que esto sería una importante vía de acceso de contaminantes al cuerpo del animal y que posteriormente podría ser ingerido por el consumidor.

En cuanto a la toxicidad en medio marino del TBT, puede provocar daños tanto mortales como sub-letales en grupos taxonómicos diversos y a distintos niveles de organización, desde alteraciones bioquímicas hasta extinciones a escala local.

Se considera el compuesto órgano-estánnico más peligroso, si bien es menos tóxico que otros compuestos utilizados para el mismo fin durante mediados del siglo pasado (compuestos orgánicos de Hg y Pb, compuestos de As y DDT).

Es capaz de provocar efectos dañinos a concentraciones extremadamente bajas con umbrales tóxicos en los grupos más sensibles (p.e. fito-zooplankton, ostras) por debajo de 1 ppt, fácil de alcanzar en situaciones reales, incluso en zonas alejadas de focos emisión. Entre los casos más destacados (umbral aprox. 0,8 ng/L) está la deformación de la concha de la ostra del Pacífico o japonesa *Crassostrea gigas*.

Ejemplos de moluscos gasterópodos y equinodermos de interés para la alimentación humana que pueden verse afectados por biocidas AF en medio marino:

Navaja (*Ensis ensis*)



Berberechos (*Cerastoderma Edule*)



Mejillón (*Mytilus galloprovincialis*)



Cañaillas (*Murex Brandaris*)



Bígaro (*Littorina littorea*)



Erizo de mar (*Paracentrotus lividus*)



Ostra (*Ostrea edulis*)



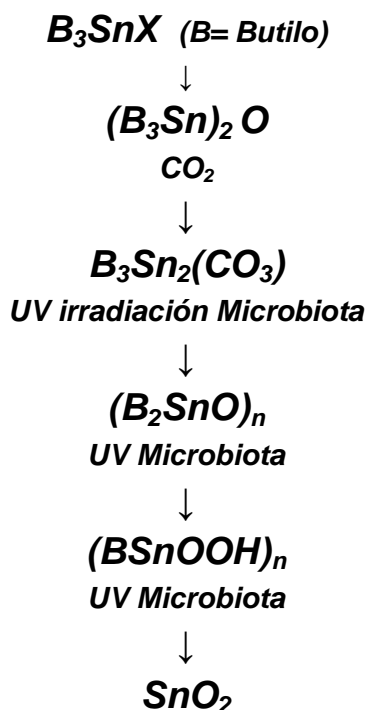
Almeja (*Tapes decussata*)



*Figuras 1.6. Diferentes especies marinas de interés alimenticio contaminables por TBT (cortesía de Leire Alonso Galicia).*



Existe en la literatura una gran cantidad de trabajos científicos sobre la toxicidad y degradabilidad del TBT, consideremos el siguiente [9] relativo a TBT e *imposex* en Galicia, en poblaciones de gasterópodos marinos expone, sobre la química del compuesto y sus niveles ambientales, que la hidrofobicidad del TBT y carga positiva favorecen su adsorción al material particulado en suspensión. Gracias a este proceso el material puede ser retirado rápidamente de la columna de agua para acumularse en los sedimentos, donde se ha medido un amplio rango de concentraciones (desde < 0,2 ng/g en materia seca hasta varios miles de ng/g) según la proximidad a fuentes de este contaminante. En el sedimento el TBT puede persistir durante años, incluso décadas representando un depósito de contaminante a largo plazo que puede plantear problemas al ser relativamente débil y reversible. Además, el TBT puede ser biodegradado por un amplio espectro de organismos, desde bacterias hasta mamíferos, en un proceso de debutilación secuencial donde el TBT produce, en primer lugar, dibutilo de estaño (DBT), luego monobutilo de estaño (MBT), llegando finalmente a Sn (IV). El mecanismo sería como se indica en la figura 1.7. Siendo el DBT el principal producto de degradación. En consecuencia la vida media del TBT en agua comprende desde una semana hasta 3-4 meses en función de la temperatura y actividad biológica del medio. Se ilustra en la figura aneja el mecanismo de descomposición del TBT.



*Fig.1.7. Mecanismo de degradación del TBT*

En otro trabajo científico se muestra de toxicidad crónica ó a largo plazo del TBT en costas de Gran Canaria [17] sobre algunas especies.

<b>NOEC</b>	<b>EFFECTOS</b>
< 1 ng/L	Imposex en gasterópodos
1 ng/L	Disminución del crecimiento de zooplancton y fitoplancton
< 2 ng/L	Anomalías en calcificación de ostras ( <i>C. gigas</i> )
20 ng/L	Disminución de la reproducción en <i>C. gigas</i>
1-10 µg/L	Disminución de la reproducción en peces
1-100 µg/L	Comportamiento anómalo en peces
< 500 µg/L	Efectos sobre la ecdisis en crustáceos

Tabla 1.4. Niveles de efectos no observados (NOEC) de TBT sobre especies no objetivo.

Fórmula estructural del TBT y mecanismos de degradación [22] [23]:

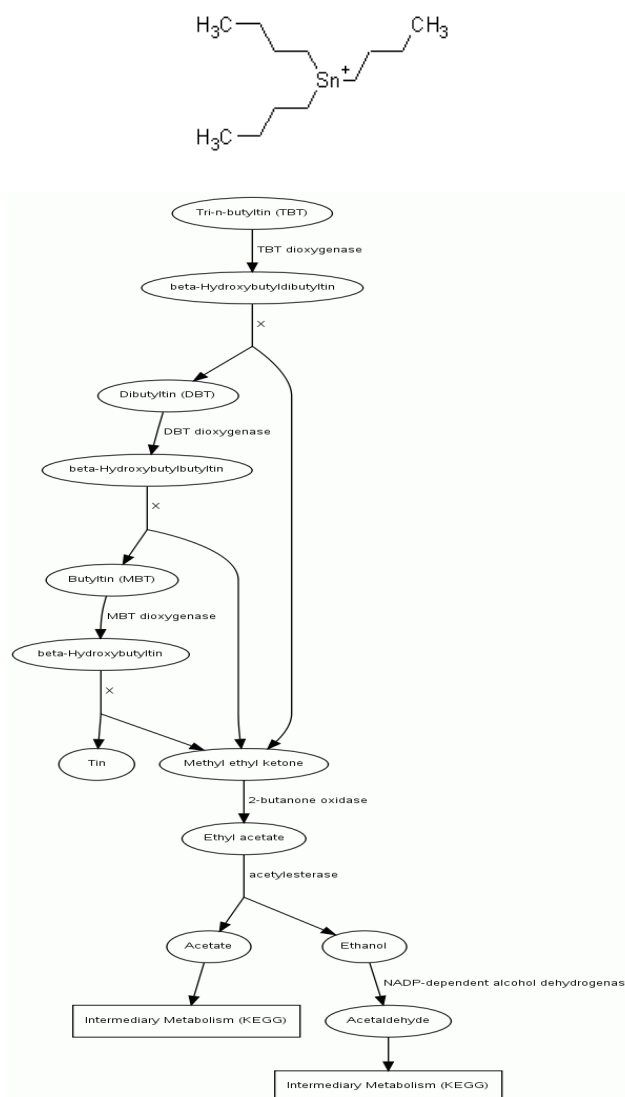


Fig 1.8. Diferentes mecanismos y comportamiento derivados del TBT.

En el medio acuático marino, el TBT puede estar en niveles máximos del orden de 50 a 200 ng/L (ppt) en zonas muy contaminadas (puertos, astilleros, dársenas, etc., con situaciones puntuales de hasta varios miles de ng/L en países sin control sobre el uso de estos compuestos. En zonas alejadas de entrada del contaminante no suele superar los 10-20 ng/L, frecuentemente encontrándose en el entorno o por debajo de 1 a 2 ng/L.

En cuanto a la bioacumulación y bioamplificación se puede comentar que el carácter moderadamente lipofílico del TBT facilita su concentración en organismos acuáticos siendo muy variable la capacidad de estos para bioacumular este contaminante. Los factores de bioconcentración son con frecuencia de  $10^4$  -  $10^5$  correspondiendo los más altos a bivalvos y gasterópodos. Así, los moluscos son el grupo con mayores concentraciones corporales, pudiendo alcanzar o superar 5000 - 10.000 ng/g en TBT, esta alta acumulación podría estar relacionada con una baja actividad de los sistemas enzimáticos encargados de debutilar el TBT en otros grupos taxonómicos. Sin embargo, no hay evidencias claras de que este compuesto pueda ser bioamplificado a lo largo de la cadena trófica.

Principales propiedades de compuestos organo-estannicos como TBTO (hexabutyldistannoxane), TBTB (-stannane, (benzoyloxy) tributyl-) y TBTM(-stannane, tributyl(3-carboxyacryloyl)oxy) suministradores de TBT al medio [24] [25] [26]:

Propiedad	TBTO	TBTB	TBTM
Peso molecular	596,12	411,18	405,13
Pto. ebullición	417 °C	390 °C	415 °C
Pto. fusión	132 °C	128 °C	153 °C
P vapor (mm Hg) a 25 °C	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$1,34 \cdot 10^{-6}$	$1,74 \cdot 10^{-7}$
Log $K_{ow}$	3,84	4,69	3,79
Log $K_{oc}$	7,57	5,10	2,99
Solubilidad en agua (mg/L) a 25°C	0,0896	0,257	4,086
Semi-vida en agua	2,49 horas	2,172 horas	343,5 días
Semi-vida en aire	3,0 horas	5,78 horas	25 horas

Tabla 1.5. Principales propiedades físico-químicas de compuestos suministradores de TBT al medio ambiente.

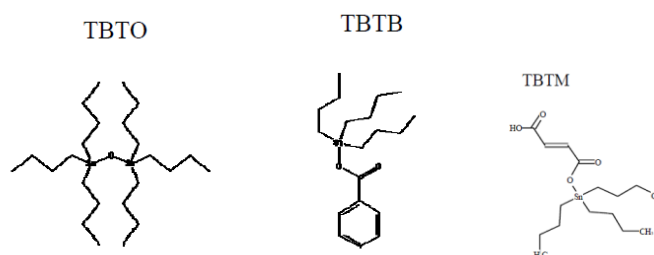


Fig 1.9. Estructura química de compuestos organoestannicos.

Se indican a continuación las revisiones bibliográficas más importantes [3] sobre recubrimientos antifouling (AF) realizadas durante los últimos 50 años.

<b>Autor/s</b>	<b>Título</b>	<b>Tema</b>	<b>Año</b>	<b>Nº referencias</b>
Woods Hole Oceanographic Centre	Fouling marino y su prevención.	Catálogo de organismos de fouling y historia de la tecnología antifouling.	1952	1091
Fischer, E.C. et al.	Tecnología para el control del biofouling marino. Revisión.	Revisión de sistemas AF probados y ensayados.	1984	347
Wahl, M	Marine epibiosis. Fouling y antifouling algunos aspectos básicos.	Revisión de mecanismos antifouling biológicos	1989	172
Abarzua, S. and Jakubowski, S.	Investigación biotecnológica para la prevención del biofouling. Principios biológicos y bioquímicos para la prevención del biofouling.	Agentes biogénicos para la prevención del biofouling.	1995	128
Clare, A.S.	Productos marinos antifoulant naturales. Estado y potencial.	Estructuras químicas. Fuentes y mecanismos para ensayar su eficacia.	1996	105
Swain, G.	Redefinición de recubrimientos antifouling	Promoción de nuevos métodos.	1999	61
Champ, M.A.	Revisión de estrategias regulatorias para organotinas, acciones pendientes, costes relacionados y beneficios.	Centrado en organotinas y la inminente prohibición en 2003	2000	311
Terlizzi, A. et al.	Impacto ambiental de tecnologías antifouling. Estado del arte y perspectivas.	Influencia del TBT en la próxima generación de tecnología AF.	2001	69
Lewis, J.	Fouling en casco de barcos un vector de transporte de organismos marinos. Report 1 y 2.	Revisión de la prohibición del TBT y alternativas, así como aspecto ambiental de la translocación de especies.	2002	573
Omae, I.	Aspectos generales de pinturas AF, libres de estaño.	Propiedades químicas, estructura y alternativas libres de estaño	2003	165
Yebra, D.M. et al.	Tecnología antifouling: Pasado, presente y futuro. Pasos para tecnología recubrimientos AF eficiente y amigable con medio ambiente.	Se revisa la tecnología AF con énfasis particular en productos comerciales y el desarrollo de un sistema benigno ambientalmente.	2004	201
Railkin, A.I.	Colonización por biofouling marino. Procesos y defensa.	Aproximación a la biología marina del fouling: natural y artificial métodos para antifouling.	2004	959

Tabla 1.6. Revisiones bibliográficas en recubrimientos AF.

## 1.6. Marco legislativo en el que se desarrolla el uso de biocidas.

Debido al uso indiscriminado de sustancias de gran toxicidad y las consecuencias negativas que ello acarrea para el ecosistema marino progresivamente se ha ido legislando para limitar y prohibir pinturas con determinados biocidas; por ejemplo derivados orgánicos de estaño.

Marco político regulatorio en algunos países:

- Los efectos adversos del TBT en la cría de ostras llevaron a que Francia prohibiera en 1982 la utilización de este tóxico en barcos menores de 25m.
- En 1988, Estados Unidos y Reino Unido adoptaron también esta prohibición y en 1990 lo hicieron muchos otros países europeos.
- El Comité para la Protección del Medio Ambiente Marino (MEPC), hizo pública en 1990 una recomendación mundial de la Organización Marítima Internacional (OMI) para prohibir el TBT. El 16 de noviembre de 1990, la Organización Marítima Internacional (OMI) adoptó la Resolución MEPC 46(30) "*Medidas para controlar impactos adversos asociados con el uso de tributilestaño en pinturas antiincrustantes*", mediante la cual se recomienda a los países miembros a eliminar el uso de TBT en pinturas antiincrustantes en buques que no sean de aluminio, de eslora menor a 25 metros; alentar el desarrollo de alternativas a dicho producto y a considerar vías apropiadas para la posible prohibición total de compuestos TBT en pinturas antiincrustantes para buques. Japón, Nueva Zelanda y Australia prohibieron la aplicación de antiincrustantes que contienen TBT y actualmente existen restricciones para su uso en EE.UU., Suecia, Canadá y Holanda.
- En 1999 el MEPC comenzó a trabajar en este instrumento legal.
- En 1998 la Asamblea General del OMI decidió que el comité de medio ambiente (MEPC) tenía que trabajar en un instrumento legal global de prohibición del TBT. Se decidió que la prohibición debería hacerse efectiva en el 2003 para el uso de TBT en pinturas, y en el 2008 para los buques tratados con esas pinturas.

Legislación al efecto de la UE y otros organismos internacionales:

- *Biocidal Products Directive* (98/8/EC) [18]
- Directiva Europea 782/2003: Prohibición uso TBT en barcos. [19]
- *REACH Regulation* (1907/2006). Registro, Evaluación y Autorización de productos químicos. [20]
- Reglamento CE Nº 1272/2008 sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas. [21]
- UNEP/FAO/RC/CRC.3/14 y Convenio de Rotterdam, sobre el Procedimiento de Consentimiento Fundamentado Previo aplicable a ciertos plaguicidas y productos químicos peligrosos objeto de comercio internacional entró en vigor el 24 de febrero de 2004 (Prohibición uso TBT).

- Asamblea General del OMI (Organización Marítima Internacional, 1998) decidió que el comité de medio ambiente (MEPC) tenía que trabajar en un instrumento legal global de prohibición del TBT. Se decidió que la prohibición debería hacerse efectiva en el 2003 para el uso de TBT en pinturas, y en el 2008 para los buques tratados con esas pinturas.

El convenio AFS adoptado por la OMI en Octubre de 2001 establece la obligación de eliminar los revestimientos con TBT activo en los barcos a partir del 1 de Enero de 2008. En la tabla adjunta se muestra las diversas regulaciones [5] sobre el uso de recubrimientos *antifouling* basados en órgano-estannicos en diversos países:

Regulations of use of organotin-based antifoulants in various countries											
Regulations	USA	Canada	Australia	New Zealand	France	UK	Holland Ireland	other EU countries	Sweden *	other non-EU	South Africa
Vessels <25m: all organotin-based antifouling coatings prohibited; exemptions for aluminum structures.	○	○			○						
Vessels <25m: all organotin-based antifouling coatings prohibited; no exemptions for aluminum structures.			○								
Vessels <25m: TBT-based antifouling coatings prohibited; no exemptions for aluminum structures.							○	○	○	○	○
All antifouling products containing triorganotins banned on vessels <25m, and on fish-farming equipment.						○					
Vessels >25m: TBT antifouling available only in 20l containers.							○	○			○
Vessels >25m: low release rate(<4µg TBT/cm <sup>2</sup> /day) permitted.	○	○							○		
Vessels >25m: low release rate(<5µg TBT/cm <sup>2</sup> /day) permitted.			○	○							
All antifoulants must be registered.	○	○	○	○		○	○		○		○
TBT paints can only be applied by certified operator.	○										
All antifoulants registered as pesticides, sale and use must be approved by Advisory Committee on pesticides.						○					
Triorganotin paints only sold in drums of 20l or more; must contain <7.5% total tin in copolymers or 2.5% total tin as free tin.						○					

\*Organotin-based antifouling coatings are totally prohibited in certain water.

Source: Paper submitted by Japan to MEPC, MEPC 41/INF.3

Japan: TBT in anti-fouling paints banned since 1990; production banned since 1997.

Tabla 1.7. Regulación de organoestannicos antifouling en diversos países.

Según la **Directiva Europea 98/8/EC** de 16 de febrero de 1998 relativa a la colocación en el mercado de **productos biocidas**, en *Anexo II A, apartado VII* indica:

**VII. ESTUDIOS ECOTOXICOLÓGICOS** para autorización biocidas de **Biocidal Products Directive (98/8/EC)**:

- 7.1. Toxicidad aguda para peces
- 7.2. Toxicidad aguda para *Daphnia Magna*
- 7.3. Test de inhibición del crecimiento de algas
- 7.4. Inhibición de actividad microbiana
- 7.5. Bioconcentración (BCF)
- Destino y comportamiento en el medio ambiente
- 7.6. Degradación
  - 7.6.1. Biotica
    - 7.6.1.1. Biodegradabilidad disponible
    - 7.6.1.2. Biodegradabilidad inherente, cuando sea necesario
  - 7.6.2. Abiotica
    - 7.6.2.1. Hidrólisis como una función del pH e identificación de productos de rotura.
    - 7.6.2.2. Foto-transformación en agua incluyendo identidad de los productos de transformación.
- 7.7. Test de Adsorción/desorción
- 7.8. Sumario de efectos ecotoxicológico, destino y comportamiento en el medio ambiente.

Esta misma directiva en su Anexo V, clasifica y describe los distintos tipos de familias de biocidas, concretamente para compuestos *antifouling* asigna: *Product-type 21: Antifouling products*. Los describe como: “*Productos usados para controlar la colonización y crecimiento de organismos (microbios y formas mayores de especies animales y vegetales) en embarcaciones, equipamiento de acuicultura y otras estructuras utilizadas en agua*”.

## 1.7. Estado del arte. Tecnología de los recubrimientos *antifouling* (AF).

En el caso de superficies externas, el método para evitar la citada fijación de organismos se basa fundamentalmente en la aplicación de pinturas anti-incrustantes como productos de terminación en sistemas protectores multicapa.

Estas películas lixivian biocidas o tóxicos a una velocidad dada (*"leaching rate"* o *"release rate"*) en la capa de flujo laminar existente sobre la superficie pintada, controlando la fijación de especies animales y vegetales fundamentalmente en sus etapas de larvas y de esporas.

Las pinturas *antifouling* son un elemento clave para reducir costes en la industria naval. Desde la década de los setenta, el biocida más empleado en las pinturas *antifouling* había sido el TBT. Desde su prohibición, se está realizando una búsqueda intensiva de alternativas menos tóxicas. A continuación se presentan las alternativas [7] [27] tanto desde el punto de vista de tecnología del recubrimiento como de componente activo biocida existentes.

### 1.7.1. Recubrimientos de matriz soluble.

El biocida, habitualmente óxido de cobre, se dispersa en la matriz y se libera libremente al medio marino inicialmente de forma muy rápida. Se solubilizan conjuntamente biocida y vehículo. Estos recubrimientos son frágiles y se dañan fácilmente. Un vehículo habitualmente usado es la resina colofonia de naturaleza ácida y se plastifican con aceites ó barnices. La colofonia (rosina), con un 85% de ácido abiético, tiene un grupo carboxilo que reacciona con  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  proporcionando una alta velocidad de disolución. En la etapa inicial se pone en libertad el biocida que se encuentra superficial, luego comienza a disolverse la matriz y nuevas partículas de biocida quedan en libertad, consecuentemente disminuye el espesor de película

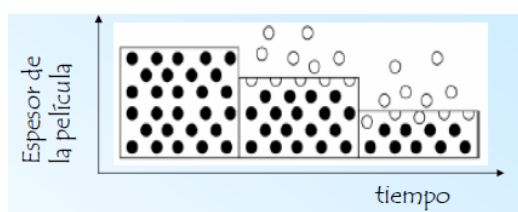


Fig 1.10. Mecanismo de actuación caso matriz soluble.

### 1.7.2. Recubrimientos de matriz insoluble.

En este caso se difunde solamente el biocida que se encuentra en concentraciones elevadas para asegurar una saturación de la película (52 a 75% en volumen). Por lo general el vehículo es una resina suficientemente resistente como para mantener la integridad del film, por ejemplo copolímeros de cloruro-acetato de vinilo, epoxídicas o caucho clorado. No cambia el espesor de la película de pintura.



El inconveniente principal es que es difícil controlar la velocidad de liberación ó lixiviación biocida al medio marino, por lo que no se mantiene un nivel constante de liberación de biocida. Tiene el riesgo de liberar inicialmente altas concentraciones de biocida peligrosas para el medio.

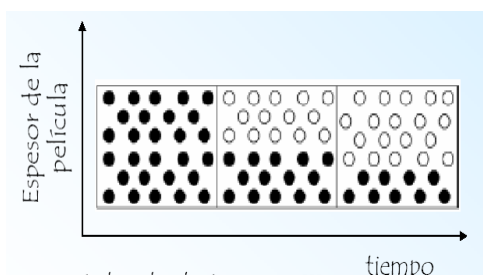


Fig 1.11. Mecanismo de actuación caso matriz insoluble.

### 1.7.3. Pinturas antiadherentes.

Son recubrimientos conocidos como *fouling-release*, se basan en polisiloxanos o polialcoholes fluorados con pigmentos de teflón y no emplean biocidas [27]. Los organismos emplean un fluido polar como adhesivo. Si la energía superficial del recubrimiento es muy baja, los organismos no podrán adherirse a la superficie. Sin embargo, estas pinturas no son suficientemente resistentes en condiciones extremas, p.e. hielo. Bajo estas condiciones el recubrimiento se daña, la rugosidad aumenta y las propiedades antiadherentes se pierden. Tienen pobres propiedades mecánicas. Se considera que para que estos recubrimientos sean efectivos se debe operar a más de 18 nudos. Ya en 1970, se desarrolló el uso de recubrimientos de polisiloxano de baja tensión superficial como una alternativa a las pinturas que contienen biocida. Sin embargo, los avances fueron dificultados por el éxito arrollador de otra tecnología bastante diferente, basada en acrilatos de organotinas de una eficacia y durabilidad incomparable.

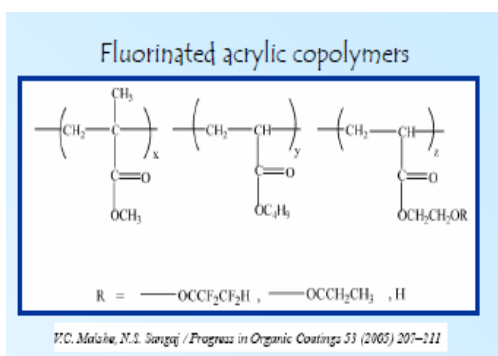


Fig 1.12. Copolímeros fluorados

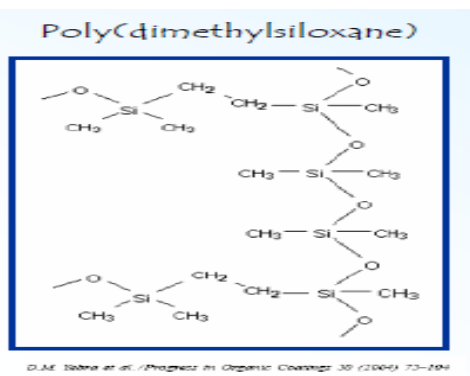


Fig 1.13. Polidimetilsiloxano

El primer gran avance comercial de los recubrimientos de silicona [12] en el mercado tuvo lugar gracias a formulaciones de “silicona pura”. La matriz de polidimetilsiloxano (PDMS) fue reforzada mediante la adición de polímeros de silicona de bajo peso molecular (“aceites”) para mejorar las propiedades *fouling release* de las matrices de PDMS reticulado. Esto se debe probablemente a la tensión superficial y a los efectos hidrófobos derivados de la auto estratificación de esos aceites en la superficie debido a la inmiscibilidad con la red tridimensional de PDMS reticulado. Estos primeros recubrimientos proporcionaban una “autolimpieza” del casco al navegar a cierta velocidad y con cierta frecuencia, normalmente por encima de los 15 nudos durante al menos 75 % del tiempo.

Los recubrimientos *fouling release* tradicionales mostraban muy buenos resultados iniciales contra la incrustación de animales de concha calcárea y macro-algas. Sin embargo, una fina capa de limo se formaba sobre el casco al cabo de unos pocos meses de navegación, especialmente alrededor de la línea de flotación. Múltiples estudios demuestran que el sustrato ideal para un tipo de incrustación no tiene por qué serlo para otro. Por ejemplo, la zoospora del *alga verde Ulva* muestra una elevada afinidad a los sustratos hidrófobos, pero una adhesión débil en ellos, mientras que las algas diatomeas se caracterizan por una adhesión tenaz en superficies hidrófobas.

De hecho, lo mismo puede ocurrir incluso entre diferentes especies de la misma familia; por ejemplo, el balano *Balanus Improvisus* prefiere superficies más hidrófilas, lo contrario de su pariente el *Balanus Amphitrite*.

Como se ha indicado anteriormente, pronto quedó en evidencia la incapacidad de los recubrimientos hidrófobos a base de PDMS de repeler la formación de limo, cubriendo la superficie antiadherente y así facilitando la colonización subsecuente de organismos superiores, como macro-algas y balanos. Esta incrustación podía, o no, desprenderse de la pintura por si sola en función de principalmente 1) la velocidad de la embarcación, 2) la duración de los periodos de inactividad, 3) la duración de los periodos de navegación a velocidad alta, 4) la fuerza de adhesión, 5) la capacidad *fouling release* del recubrimiento. Es importante recalcar que la presencia de incrustación afecta a las propiedades de ahorro de combustible de los recubrimientos *fouling release*, las cuales pueden acabar alcanzando un nivel incluso por debajo del que se consigue con una pintura de copolímero auto-limpiante, mayormente libres de incrustación durante toda su vida útil.

#### 1.7.4. Polímeros autopulimentantes ó *Self Polishing Copolymer (SPC)*.

Se basan en resinas de acrilato metálicas [7] [27] (estaño, cobre, zinc, etc.) solubles en el medio marino mediante hidrólisis en la superficie del recubrimiento. El agua de mar hidroliza la unión éster liberando el biocida y convirtiendo al polímero en hidrofílico de manera que se va desprendiendo al medio marino. Paulatinamente y debido a la erosión del agua del mar nuevas capas activas van apareciendo. Esta tecnología es bastante cara y requiere espesores muy elevados.

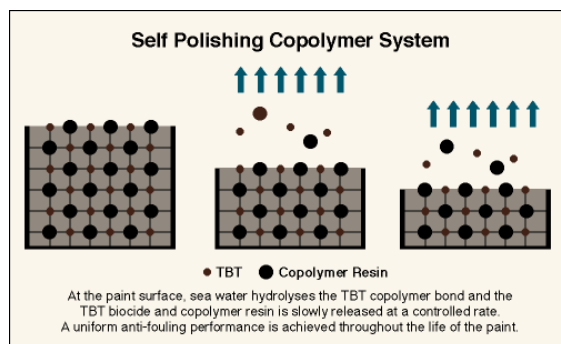


Fig 1.14. Forma de actuación de los recubrimientos SPC.

Las pinturas anti-incrustantes (*antifouling paints*) de copolímeros “autopulimentantes” (SPC) permitían una constante emisión de tributilestaño (TBT), un biocida de amplio espectro y de alto rendimiento. Así, se ofrecía a los operadores de buques cascos limpios durante más de 60 meses a un precio razonable y además proporcionaba reducciones en el consumo de combustible. No obstante, el proceso de la IMO (*International Maritime Organization*) para prohibir el uso marino de pinturas a base de TBT, finalizado en septiembre de 2008, causó grandes cambios en la industria de las pinturas anti-incrustantes. El paso definitivo en este proceso tuvo lugar en 2003 cuando los grandes fabricantes de pintura decidieron sustituir los productos base estaño por una nueva generación de productos libres de TBT.

Estos productos, usados hoy en día por la mayoría de la flota mundial, siguen basándose en mezclas de óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) y co-biocidas orgánicos incorporados en una matriz de liberación controlada (*booster biocides*). Estos compuestos están siendo progresivamente sujetos a una estrecha vigilancia por los legisladores, véase p.ej. la Agencia de Protección del Medio Ambiente en EEUU y la Directiva de Productos de Biocida en la UE que podría resultar en nuevas restricciones y/o prohibiciones.

### 1.7.5. Polímeros de reducción controlada (CDP).

Estos sistemas también son auto-pulimentantes [27]. Se utiliza la resina de colofonia que es soluble en el medio marino y se va desprendiendo junto con el biocida en el medio marino. El problema de estos sistemas es que, además de emplear óxido de cobre como biocida, se liberan grandes capas produciendo un aumento de rugosidad en la superficie y problemas de repintado. Podemos considerarlo dentro de la categoría de matriz soluble.

### 1.7.6. Sistemas eléctricos y electromagnéticos.

Se crea una diferencia de potencial entre el casco del barco y el mar que hace que se produzca un proceso químico que previene la formación de incrustaciones. Esta tecnología es muy efectiva pero extremadamente cara y podría facilitar la corrosión.

### 1.7.7. Sistemas emisores de ultrasonidos.

Se emiten a lo largo del casco emisiones ultrasónicas que perturban la adhesión.

### 1.7.8. Comparativa de los principales sistemas AF y nuevas alternativas.

Tabla comparativa de características de los principales sistemas antifouling [3], donde se puede observar para las distintas tecnologías el índice de lixiviación, tiempo en servicio, grado de erosión, coste en \$ US por m<sup>2</sup> de casco de barco e inconvenientes.

Sistema Antifouling	Grado de lixiviación	Tiempo de vida	Grado de erosión	Coste US \$ por m <sup>2</sup>	Problemas
TBT pinturas de copolímero autolimpiable	Reacción química de hidrólisis. Zona de reacción de ablación 5 µm prof.	4-5 años	< 3 µm por mes Autolimpiable para suavizar, reduciendo consumo de fuel.	680,884	Prohibido en 2008
Libre de estaño copolímeros autolimpiante	Reacción química a través de hidrólisis del cobre, zinc y silil acrilato.	5 años	Autolimpiable para suavizar, reduciendo consumo de fuel.	1.382,670	Tiempo de vida más corto que sistemas basados en TBT, incrementando el coste total de mantenimiento barco.
Libre de estaño, pintura convencional	10 µg cm <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup>	12 - 18 meses	N/A	N/A	Prestaciones solo aceptables para ambientes de fouling reducido.
Control depletion Polymers CDPs- cobre pintura	Disolución física, funciona a través de matriz soluble.	3 años	La matriz se desgasta debido a la disolución del recubrimiento.	1.357,786	La liberación del biocida no es constante, pequeña actividad durante tiempos de parada, altos costes, tiempo de secado lento.
Liberación de suciedad, no adherencia	Baja energía superficial, en ocasiones se lixivian aceites de silicona	2 - 5 años	N/A	N/A	Propensas al daño por abrasión, origina pérdida de propiedades.

Tabla 1.8. Exposición comparativa de diversos sistemas antifouling.

A pesar de todos los avances realizados, ninguna de las alternativas es comparable al comportamiento de las pinturas con TBT. En los últimos años se está realizando una activa labor investigadora [27] en este campo a fin de encontrar nuevas soluciones.

La compañía **Kansai Paint** ha incorporado a su pintura de silicona un aceite de silicona no reactivo para que exude lentamente desde el film para incrementar las propiedades *antifouling*.

**Nanogate Technologies** ha producido un recubrimiento *antifouling* que contiene partículas polielectrolíticas basadas en complejos de flúor. Las pruebas realizadas apuntan a que funciona en agua dulce, pero aún no se ha probado en agua salada.

**Subsea Industries** ha desarrollado una pintura con escamas de vidrio que funciona muy bien como anticorrosivo.

**Hydron Speed Coat** ha patentado un recubrimiento antiadherente basado en una resina hidrofílica, aunque aún no se ha comprobado su efectividad.

**SealCoat** comercializa una pintura que contiene fibras que al moverse previenen la adhesión de los percebes, pero no el crecimiento de algas.

**Ameron** está trabajando en varias tecnologías novedosas, incluyendo *antifoulings* libres de biocidas y libres de metales.

En el campo de los recubrimientos marinos, **Sigma-Kalon** trabaja en la tecnología de los silicatos en base acuosa, sistemas epoxi-novolaca de altos sólidos y polihidral silsesquioxanos oligoméricos.

**Arch Chemicals** ha patentado la tecnología ZOE basada en zinc piritiona y ha sacado al mercado una fórmula antimicrobiana cero-COV basada en benzoisotiazolina.

**Dow Chemicals y ISP** han comercializado recientemente sustancias activas en base acuosa libres de formaldehído y bajas en COVs.

Se están investigando **biocidas naturales** como la **capsaizina**, extractos de esponjas, de algas, etc. Se están realizando investigaciones en este campo [28] donde la capacidad biocida se contrasta con la del *Sea-nine 211*, que ha sido propuesto como referencia estándar para evaluar la capacidad *antifouling* de productos naturales.

También se está investigando con compuestos que bloquean la formación del adhesivo bioquímico que generan los diversos organismos para asentarse en el casco de los buques.

En la gráfica se muestra la concentración eficaz de productos naturales [3] que inhiben al 50% de la población ensayada del organismo *barnacle B. amphitrite*.

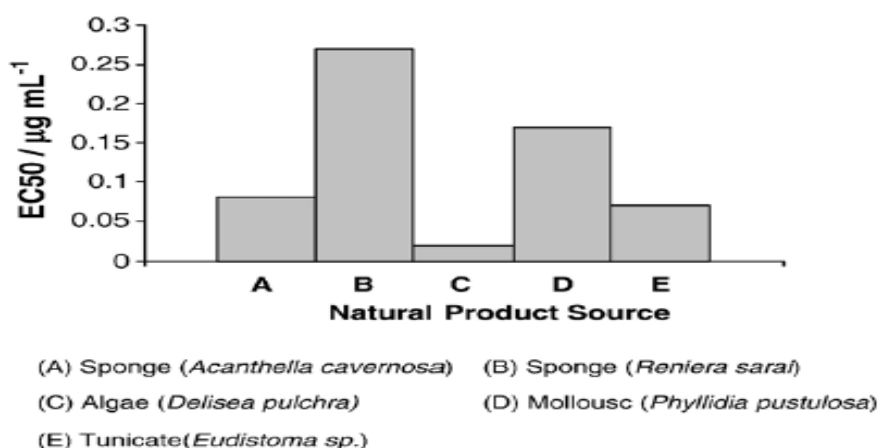


Fig 1.15. Diagrama muestra capacidad biocida de diversos extractos naturales.

En el siguiente gráfico se ve la potencialidad de estos extractos naturales [3]: se han investigado 160 especies marinas de las que se han extraído productos potencialmente *antifouling*

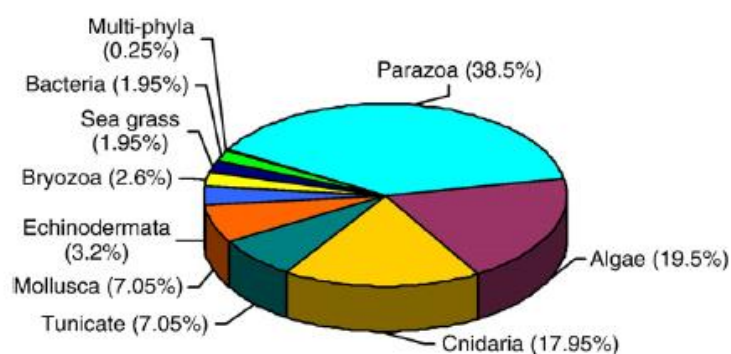


Fig 1.16. Diagrama de especies marinas con capacidad AF.

**NRL** ha desarrollado para la *marina US* un sistema de microtubos con un diámetro constante de 0.5 micras y longitudes de 10 a 150 micras para encapsular biocidas desde su liberación puede ser controlada en la pintura *antifouling*. El biocida o repelente natural es encapsulado, protegido y liberado de forma más controlada; estos microtubos se distribuyen aleatoriamente en la pintura. Resulta un producto más benigno para el medio ambiente y de liberación más lenta.

## 1.8. Estado del sector de embarcaciones de recreo.

El mercado de la pintura náutico deportiva está aumentando cada día más sus ventas, así mismo el constante incremento de puntos de amarre en las costas españolas y del resto del mundo nos demuestra que este mercado está en pleno crecimiento.

Este mercado consume 15.000 litros de pintura AF y presentó en el 2005 un aumento de mercado del 1-2%. A pesar de ser un mercado todavía pequeño, tiene un componente de exigencia muy alto puesto que los productos están expuestos a condiciones ambientales muy duras como son la humedad, la salinidad, la luz solar y el problema de la osmosis, uno de los principales riesgos con los que se encuentran las embarcaciones náutico-deportivas. Las tendencias que se aprecian en este sector son las siguientes:

- Eliminación de biocidas medioambientalmente cuestionados: afecta a los yates y a los astilleros.
- Aumento en las regulaciones sobre los COVs: empleo de productos en base acuosa o de altos sólidos.
- Mejorar la salud y la seguridad de los usuarios: simplificar el proceso de aplicación y mejorar la durabilidad.

Evolución del consumo de biocidas [14] en función de la tecnología de recubrimiento:

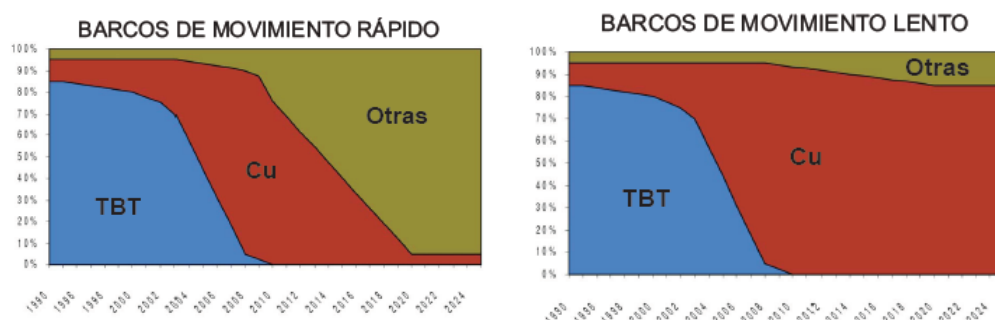


Fig 1.17. Evolución consumo biocidas barcos movimiento rápido y lento.

## 1.9. Esquema general de todas las tecnologías disponibles.

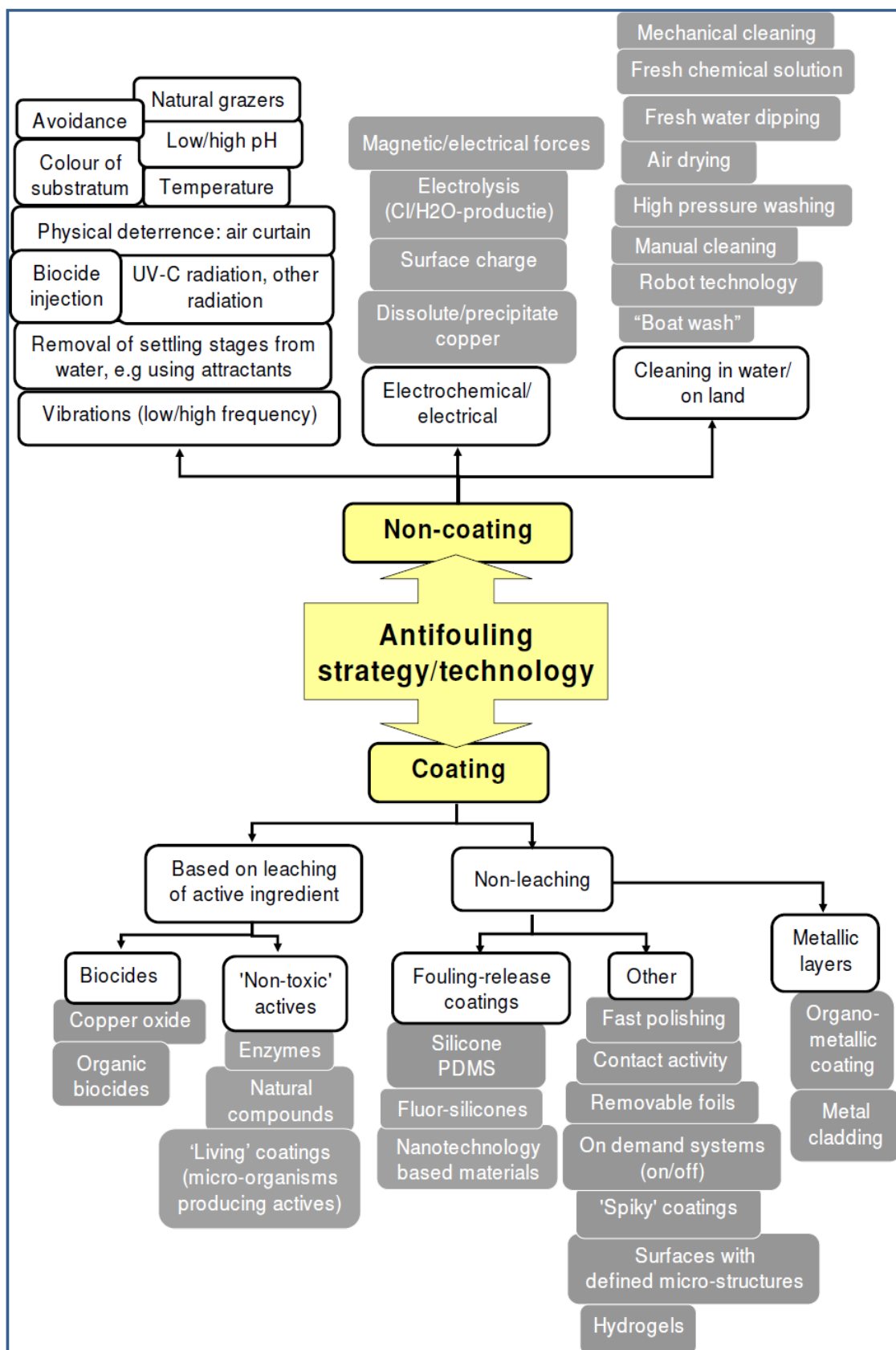


Fig 1.18. Tecnologías y estrategias para el combate del biofouling en superficies sumergidas [6]



A modo de resumen ilustrativo en el esquema anterior se presentan todas las tecnologías para combatir el biofouling. Este trabajo se enmarcaría bajo la denominación: *Coating- Leaching Active ingredient- organic biocides and copper oxide*.

### **1.10. TBTO y DERIVADOS. BIOCIDAS ALTERNATIVOS.**

Entre los compuestos que se han encontrado documentados respecto a sus propiedades biocidas contra la diversidad de organismos que se pueden adherir a cascos de embarcaciones y que se han formulado o son susceptibles de hacerse en pinturas *antifouling* se pueden citar:

- *Organoestánicos (TBTO, DBTDC, etc.)*
- *Organometálicos en general ( Cu , Zn, Hg, etc.) p.e. oxinato de Cu*
- *Organoclorados: tetracloroisoftalonitrilo , organofluorados: diclorofluanid, etc.*
- *Derivados de la urea (Diuron, etc.)*
- *Quelatos de metal (piritionatos Zn, Cu , etc.)*
- *Compuestos inorgánicos de cobre (óxidos, hidróxidos, tiocianato, sulfatos )*
- *Derivados de las tiazolonas (TCMTB: Busan, DCOIT)*
- *Derivados de tiocarbamatos (Tiram, Ziram, Maneb)*
- *Compuestos de la familia de las triazinas (Irgarol)*
- *Bioderivados , extractos naturales: capsaizina*
- *Tralopyril (Echonea)*
- *Medetomidine*
- *Tanatos de Cu, Al, etc.*
- *Compuestos de quitosano de Cu*
- *Benzoatos (Fe, Al, Zn, Cu )*
- *Trifenilborano piridina y otros derivados piridina (TCMS piridina: Densil)*

En caso de no existir otras opciones aceptables como anti-incrustantes libres de TBT, se podrían presentar los siguientes inconvenientes:

- Incrustaciones prematuras e incontroladas en el casco y una reducción de la capa de pintura, que pueden dar lugar a corrosión, afectando la seguridad de las naves.
- La contaminación de los ecosistemas, a través del mundo, por organismos exóticos como resultado de una protección anti-incrustante defectuosa.
- Una importante reducción de los intervalos entre entradas a dique seco, para los buques de navegación oceánica. Limpieza de casco de barco más frecuente.
- Aceleración del efecto invernadero y de los efectos de la lluvia ácida, debido a un mayor consumo de hidrocarburos.
- Si se introducen medidas unilaterales, por ejemplo solo en la Comunidad Europea, los armadores entrarán a diques en astilleros fuera de dicha Comunidad, lo que le producirá graves pérdidas económicas.
- Riesgos ambientales desconocidos debido al mayor uso de otros biocidas y sus metabolitos.

A continuación se muestran algunas fórmulas estructurales y propiedades de algún compuesto de las familias de biocidas antes mencionados [15]:

Biocida / Nome comercial (Nome químico / CAS)	Estrutura	Biocida / Nome comercial (Nome químico / CAS)	Estrutura
<i>Não metálicos</i>			
Irgarol 1051 (2-metilto-4- <i>terc</i> -butilamino-6-ciclopropilamino-s-triazina) Nº CAS 28159-98-0		Trifenilborano Piridina / TPBP Nº CAS 971-66-4	
Diuron (3-(3,4-Diclorofenil)-1,1-dimetilurea) Nº CAS 330-54-1		<i>Metálicos</i>	
DCOIT (4,5-Dicloro-2-n-octil-4- isotiazolin-3-ona) Nº CAS 64359-81-5		Cobre Piritiona / CP (Cobre, bis(1, hidróxi-2(1H)-piridina- tionato O,S)) Nº CAS 14915-37-8	
Clorotalonil (2,4,5,6 Tetracloroisoftalonnitrila) Nº CAS 1897-45-6		Zinco Piritiona / ZP (Zinco, bis-(hidróxi-2(1H)-piridina- tionato-O,S)) Nº CAS 13463-41-7	
Diclofluánida (N,N-Dimetil-N-fenil-N-(diclorofluorometilto)sulfamida) Nº CAS 1085-98-9		Ziram (Zinco dimetilditiocarbamato) Nº CAS 137-30-4	
Tiram (Tetrametiltiurandissulfida) Nº CAS 137-26-8		Maneb (Manganesetileno bis(ditiocarbamato) (polimérico)) Nº CAS 12427-38-2	
TCMTB / Busan (2-(tiocianometilto) benzotiazol) Nº CAS 21564-17-0		Óxido cuproso CAS 1317-39-1	
TCMS Piridina / Densil (2,3,3,6-tetracloro-4-metilsulfonil) piridina) Nº CAS 13108-52-6		Tiocianato de cobre Nº CAS 1111-67-7	
		Naftenato de cobre Nº CAS 1338-02-9	

Tabla 1.9. Nombre comercial y estructura de biocidas de interés.

Características destacables de algunos de los biocidas de uso más frecuente en recubrimientos *antifouling*:

Biocida	Log K <sub>ow</sub>	Sol. agua (mg/L)	P.M.	P.V. (Pa)	P.E. (°C)
<i>Irgarol</i>	3,95	7	253,4	$1,5 \cdot 10^{-5}$	428,0
<i>Diuron</i>	2,85	36,4	233,1	$4,1 \cdot 10^{-4}$	385,2
<i>DCOIT</i>	2,85	0,0065	213,3	$4,0 \cdot 10^{-4}$	322,6
<i>Clorotalonil</i>	2,64	0,6	265,9	$1,3 \cdot 10^{-5}$	350,5
<i>Diclofluanida</i>	3,70	0,006	333,2	$1,3 \cdot 10^{-4}$	336,8
<i>Tiram</i>	1,70	30,0	240,4	--	307,4
<i>TCMTB</i>	3,30	45,0	238,4	1,0	--
<i>TCMS piridina</i>	N.E.	0,025	294,9	--	451,1
<i>TFB piridina</i>	N.E.	1,0	321,2	$1,3 \cdot 10^{-4}$	348,0
<i>Cu piritiona</i>	0,97	< 1	315,9	--	253,8
<i>Zn piritiona</i>	0,97	6,0	317,7	$1,33 \cdot 10^{-4}$	262,0
<i>Ziram</i>	1,23	17,0	305,8	--	248,0
<i>Maneb</i>	--	6,0	265,3	--	308,2
<i>Oxido cuproso</i>	--	<0,007	145,1	--	1.800,0
<i>Tiocianato de cobre</i>	--		179,7	--	146,0
<i>Naftenato de cobre</i>	--		405,9	--	250,0

Tabla 1.10 Propiedades físico-químicas de interés ambiental de diversos biocidas.

Estructuras moleculares y configuración espacial de biocidas AF de interés:

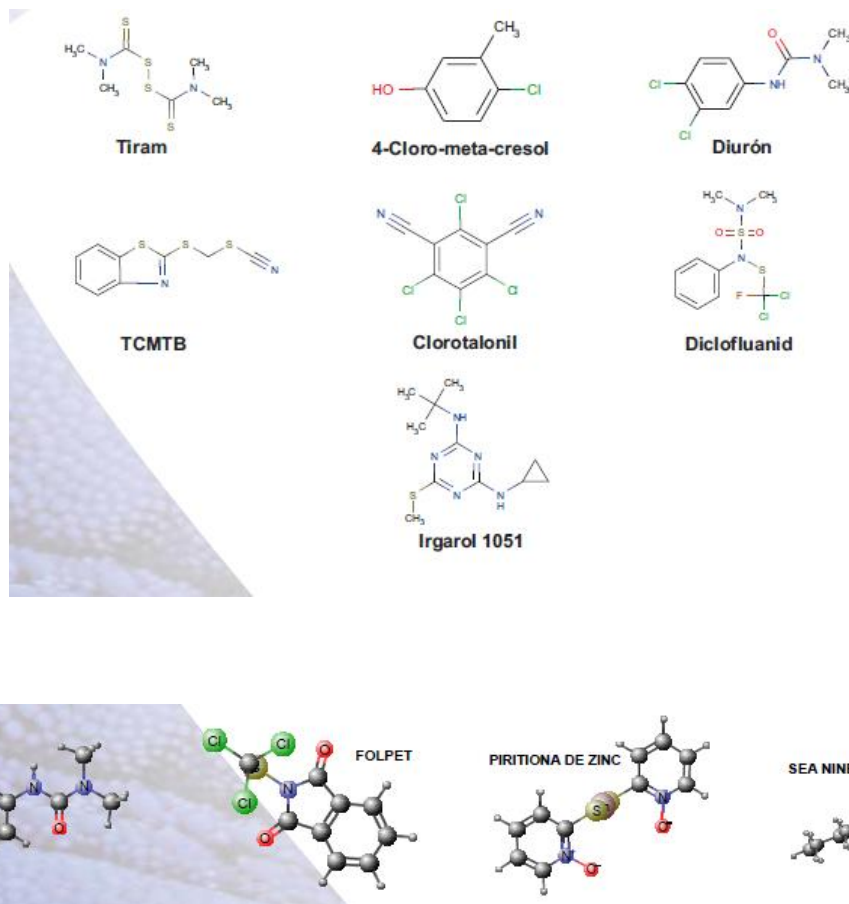


Fig 1.19 Algunos ejemplos de biocidas [17] utilizados en recubrimientos antifouling.

Dado que existe una multitud de organismos que se pueden adherir al casco del barco (bacterias, algas, hongos, moluscos, bivalvos, etc.), en gran medida todas las familias descritas han formado o pueden formar parte de una formulación para recubrimientos AF.

Se han considerado las propiedades físicas, químicas, coeficientes de reparto, medioambientales, ecotoxicológicas de **más de 40 biocidas** de interés para la aplicación en recubrimientos AF, se realizó una primera preselección de 12 biocidas, para finalmente elegir **los 6 más representativos (entre ellos el TBT)**, por sus características físico-químicas, estructura, propiedades, comportamiento ambiental, uso y difusión en el medio, etc.

A modo ilustrativo de la diversidad de datos disponible y en ocasiones de la complejidad en el uso de los mismos [15], se presenta tabla de resultados toxicidad para diversos compuestos anti-incrustantes:

<b>Biocida</b>	<b>Grupo</b>	<b>Especie</b>	<b>Efecto</b>	<b>Concentración (µg/L)</b>
<i>Irgarol</i>	<i>Alga</i>	<i>Skeletonema costatum</i>	<i>CE<sub>50</sub>(120h)</i>	0,43
		<i>Dunaliella teritolecta</i>		0,56
	<i>Pez</i>	<i>Menidia beryllina</i>	<i>CL<sub>50</sub>(96h)</i>	1.580
	<i>Crustáceo</i>	<i>Cyprinodon variegatus</i>		3.500
		<i>Acartia tonsa</i>	<i>CL<sub>50</sub>(48h)</i>	714
		<i>Mysidopsis juniae</i>	<i>CL<sub>50</sub>(96h)</i>	310
		<i>Kalliapseudes schubartii</i>		5.600
<i>Diuron</i>	<i>Alga</i>	<i>Chaetoceros gracilis</i>	<i>CE<sub>50</sub>(72h)</i>	36,0
		<i>Dunaliella teritolecta</i>	<i>CE<sub>50</sub>(96h)</i>	0,7
	<i>Crustáceo</i>	<i>Artemia salina</i>	<i>CE<sub>50</sub>(24h)</i>	3.011
		<i>Acartia tonsa</i>	<i>CL<sub>50</sub>(48h)</i>	1.486
		<i>Mysidopsis juniae</i>	<i>CL<sub>50</sub>(96h)</i>	589
		<i>Kalliapseudes schubartii</i>		7.560
			<i>CE<sub>50</sub>(48h)</i>	2.390
	<i>Erizo</i>	<i>Paracentrotus lívidus</i>	<i>CE<sub>50</sub>(24h)</i>	3.335
		<i>Lytechinus variegatus</i>		
<i>DCOIT</i>	<i>Alga</i>	<i>Skeletonema costatum</i>	<i>CL<sub>50</sub>(96h)</i>	13,9
	<i>Pez</i>	<i>Cyprinodon variegatus</i>		20,5
<i>Clorotalonil</i>	<i>Alga</i>	<i>Dunaliella teritolecta</i>	<i>CE<sub>50</sub>(96h)</i>	64,0
	<i>Pez</i>	<i>Pimephales promelas</i>	<i>CL<sub>50</sub>(96h)</i>	22,6
<i>Diclofluanida</i>	<i>Bacteria</i>	<i>Vibrio fischeri</i>	<i>CE<sub>50</sub>(15 min)</i>	15,7
	<i>Alga</i>	<i>Selenastrum capricornotum</i>	<i>CE<sub>50</sub>(72h)</i>	21,0
	<i>Crustáceo</i>	<i>Daphnia magna</i>	<i>CE<sub>50</sub>(48h)</i>	1.330
	<i>Molusco</i>	<i>Mytilus edulis</i>		81,0
	<i>Erizo</i>			
	<i>Nematodeo</i>	<i>Paracentrotus lívidus</i>	<i>CE<sub>50</sub>(24h)</i>	627,0
		<i>Ciona intestinalis</i>		283,0
<i>Piritionas metálicas</i>	<i>Crustáceo</i>	<i>Varias especies</i>	<i>CL<sub>50</sub>(48h)</i>	>100,0

Tabla 1.11 Toxicidad de biocidas utilizados en pinturas anti-incrustantes.

## 1.11 OBJETIVOS GENERALES Y ESPECIFICOS.

Como objetivo general se considera valorar la mejor alternativa ambiental al TBT empleado hasta fechas recientes como biocida más habitual en pinturas AF en cascos de barcos ó en general en recubrimientos de superficies sumergidas en agua de mar.

Como objetivos específicos:

- Recopilar y seleccionar biocidas a partir de propiedades físico-químicas y datos de ecotoxicidad.
- Estimar las PECs (*Predictive Environmental Concentrations*) para distintos escenarios y para los compuestos seleccionados.
- Caracterización del riesgo mediante razón PEC/PNEC (*Predicted No-Effect Concentration*) y con funciones de baremación (*Risk Index*).

**Como estrategia operativa para alcanzar estos objetivos se procederá de la siguiente manera:**

**Se van a seleccionar 5 biocidas de naturaleza química diversa más el TBTO (TOTAL 6 biocidas) de entre 40 a 50 considerados de interés.**

- Para estimar la PNEC se toma la *EC50 (48h)* para *Daphnia Magna* y un Factor Valoración de 1000. Es posible usar también la NOEC como estimación de efecto crónico.
- Se selecciona como escenario más crítico un puerto comercial de elevado tráfico marítimo (*“hipótesis peor escenario posible”*).
- Se estiman las PEC en diversos compartimentos del medio con el programa MAM-PEC. Se toma como resultado para evaluaciones iniciales: Concentración Total en agua (concentración media) en puerto y alrededores del puerto ó entorno cercano. Existe la posibilidad de estimar la concentración en sedimento a partir de 1, 2, 5 y 10 años de uso del biocida.
- Se **cuantifica riesgo con relación PEC/PNEC** y se clasifican los biocidas en función del resultado obtenido. Se identifica un riesgo si  **$PEC/PNEC > 1$**
- Se evalúa riesgo en función de **baremación con criterios PBT**: Persistencia o vidas medias, Bioacumulación o Log Kow y Toxicidad o *CE50 (48h)<sub>Daphnia</sub>* ó NOEC y se clasifican los biocidas según criterios de evaluación de riesgos de la agencia CEPA (*Environment Canada*) o sistemas similares (*Environment Nueva Zelanda*), muy restrictivos y de alto grado de exigencia en cuanto a protección medioambiental.

**EVALUACION A PARTIR DATOS PUNTUALES CONCENTRACION DEL TOXICO Y DATOS ECOTOXICOLOGICOS. MODELO ESTACIONARIO.**

- **Propuesta y obtención de cualificación de impacto ambiental por:**

$$\text{Índice de Riesgo} = (A + B) \cdot (1/C) \cdot (D + E) \cdot F$$

*donde:*

***A= concentración biocida en agua de mar***

***B= concentración biocida en sedimentos***

***C= Toxicidad acuática EC50 (48h)<sub>Daphnia magna</sub>***

***D= Persistencia (días)***

***E= Bioacumulación (Log Kow)***

***F= Leaching rate***

## 1.12 Descripción de los biocidas *antifouling* seleccionados.

Se van a describir para cada biocida elegido su naturaleza química, su actividad biológica en el medio, su persistencia, bioacumulación y en su caso biomagnificación, así como el grado de lixiviación por el agua de mar del componente biocida. También en función de la cantidad y calidad de información disponible se asigna de forma cualitativa una incertidumbre para los parámetros referidos.

### 1.12.1 Tributilestaño (TBT)

**Naturaleza química:**

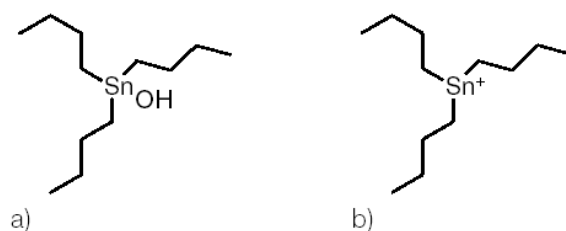


Fig 1.20 Fórmulas estructurales de compuestos de tributil estaño  
a) TBT-OH y b) TBT<sup>+</sup> tal como está presente en el agua.

Debido a la liberación de compuestos de tributilestaño al medio ambiente como consecuencia de su amplio empleo en recubrimientos *antifouling*, protección de la madera, biocida en torres de refrigeración y otras aplicaciones, resultando muy efectivo por su amplia capacidad biocida, se han realizado numerosos trabajos de investigación sobre destino, comportamiento y efectos en medio ambiente [33] [34]. Los compuestos organoestánicos fueron considerados inocuos hasta 1975, hasta entonces no se conocía su alta bioacumulación y su potencial disruptor endocrino en algunos organismos.

#### **Toxicidad: actividad biológica.**

Se ha determinado que con valores de concentración de TBT en agua desde 5 ng/L (zooplankton) hasta 2 µg/L (peces) aproximadamente un 10% de las especies de varios grupos taxonómicos ensayados presentan efectos tóxicos agudos.

Para exposición crónica de 2 ng/L TBT se manifiesta un incremento en el porcentaje de caracoles del fondo marino con órganos reproductivos masculinos ya que tienen un contacto continuo con lodos contaminados con TBT. En general, concentraciones traza de compuestos con TBT causan efectos perjudiciales en una gran variedad de mejillones y caracoles.



Los mecanismos bioquímicos de actuación para concentraciones  $\mu\text{molar}$  son toxicidad en la membrana celular hepatómica de los peces, alteración de homeostasis del  $\text{Ca}^{++}$  e inducción de apoptosis en timocitos (inmunotoxicidad), inhibición oxidativa de fosforilización y foto-fosforilización: síntesis de la ATP en mitocondria y cloroplastos, inhibición del flujo de iones incluyendo  $\text{Na}^+/\text{K}^+-\text{ATPasa}$  e inhibición del sistema citocromo P450 [33].

La combinación de una carga positiva con alta lipofilicidad parece ser el mecanismo responsable del fuerte efecto en diferentes canales iónicos de las membranas celulares. Su actividad biológica se clasifica como muy alta con una incertidumbre asociada muy baja.

### **Índice de liberación (*Release Rate*)**

Los compuestos de tributil estaño como  $(\text{TBT})_2\text{O}$ ,  $\text{TBTCl}$  o  $\text{TBTF}$  se encuentran incluidos dentro de la matriz del recubrimiento bien por mezcla (*“Free association paints”*) y/o mediante enlace químico a copolímeros de acrilato/metacrilato (*“Self-Polishing Copolymer, SPC”*). Dado que esta tecnología es más estable y de más larga duración, la tasa de liberación está controlada a partir de un mecanismo químico de hidrólisis y este tipo de recubrimientos son de más fácil reparación y mantenimiento, normalmente se emplea mucho más que la tecnología de mezcla simple. Las tasas o índices de liberación de TBT [33] medidos con el método estandarizado del cilindro rotatorio usado por US EPA está limitado a  $4 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$  en U.S., Canadá, Suecia, Nueva Zelanda, Australia, entre otros países. Las tasas de liberación medidas directamente en el casco del barco en puerto con el método de la *US Navy* son generalmente inferiores con un factor reductor promedio de 13 y se obtiene unos valores medios de aproximadamente  $0,35 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$  después de 2 a 3 semanas.

El índice de liberación de recubrimientos del tipo SPC-TBT se puede considerar bajo. Para otros tipos de matrices que contengan TBT, el índice de liberación puede llegar a ser alto con el tiempo de uso debido a procesos de envejecimiento.

### **Persistencia espacio-temporal**

La afinidad del TBT por la materia en partículas se puede considerar como moderada. Los coeficientes de reparto  $K_d$  entre agua salada/dulce y sedimento varían en el rango de  $1\cdot 10^3$  a  $3\cdot 10^3$  L/kg. Por lo tanto en equilibrio varía de 3,2 a 9% del total de la cantidad presente en el agua.

El TBT se distribuye tanto en agua como en sedimentos en cantidades significativas. La degradación del TBT en agua de mar generalmente tiene lugar con semi-vidas de pocos días a pocas semanas, decreciendo con la temperatura. [33] Su degradación en sedimentos marinos también se produce pero con semividas en el rango de semanas a 4-6 meses, estas estimaciones están basadas en análisis efectuados en el núcleo de los sedimentos marinos.

La persistencia de TBT en agua se puede clasificar como de leve a moderada con una semivida en agua de pocos días a pocos meses. No obstante, los TBT tienen persistencia significativa en sedimentos. Algunos estudios en distintos océanos de la tierra han determinado semividas del TBT en sedimentos de hasta 15 años. Los niveles de TBE en los sedimentos de astilleros de todo el mundo varían considerablemente, de 10 a 2000 µg/kg de peso en seco de sedimento.

### **Bioacumulación**

Los factores BCF varían ampliamente entre diferentes tipos de organismos. Los factores BCF para peces y algas se suelen encontrar entre 100 y 10.000; en el caso de moluscos filtrantes se han obtenido valores entorno a 100.000; la capacidad para metabolizar TBT se considera como grande en comparación con otros biocidas para animales superiores, particularmente vertebrados (mamíferos) [33].

La biomagnificación del TBT a lo largo de la cadena alimentaria es poco significativa.

En conclusión el potencial de bioacumulación del TBT se considera muy elevado con un grado de incertidumbre bajo. Según diversos análisis realizados en algas, invertebrados acuáticos y peces se ha podido determinar que la bioacumulación de TBT en estos organismos es elevada. Los valores del factor de bioconcentración (*BCF*) alcanzan valores de 10.000 en bígamos, 50.000 en peces y 500.000 en almejas. Aunque el TBT no parece biomagnificarse en la cadena alimentaria, de forma significativa si es cierto que se ha detectado en tejidos de mamíferos marinos (ballenas, delfines, focas) y otros organismos de alta mar.

**Propiedades del tributilestaño obtenida de bases datos US EPA:**

**SUPERFUND CHEMICAL DATA MATRIX**

**Date:** 8/11/2006  
**Chemical:** Tributyltin

**CAS Number:** 000688-73-3

TOXICITY				PHYSICAL CHARACTERISTICS			
Parameter	Value	Unit	Source	Parameter	Value		
Oral RfD:	3.0E-4	mg/kg/day	STSC	Metal Contain:	No		
Inhal RfD:		mg/kg/day		Organic:	Yes		
Oral Slope:		(mg/kg/day)^-1		Gas:	Yes		
Oral Wt-of-Evid:				Particulate:	Yes		
Inhal Slope:		(mg/kg/day)^-1		Radionuclide:	No		
Inhal Wt-of-Evid:				Rad. Element:	No		
Oral ED10:		mg/kg/day		Molecular Weight:	2.9E+2		
Oral ED10 Wgt:				Density:		@	
Inhal ED10:		mg/kg/day					
Inhal ED10 Wgt:							
Oral LD50:		mg/kg					
Dermal LD50:		mg/kg					
Gas Inhal LC50:		ppm					
Dust Inhal LC50:		mg/L					
ACUTE							
Fresh CMC:	4.6E-1	µg/L	WATCRIT				
Salt CMC:	4.2E-1	µg/L	WATCRIT				
CHRONIC							
Fresh CCC:	7.2E-2	µg/L	WATCRIT				
Salt CCC:	7.4E-3	µg/L	WATCRIT				
Fresh Ecol LC50:	1.3E+1	µg/L	ECOTOX				
Salt Ecol LC50:	2.4E+2	µg/L	ECOTOX				
PERSISTENCE							
Parameter	Value	Unit	Source	Parameter	Value	Unit	Source
LAKE - Halflives				MOBILITY			
Hydrolysis:		days		Parameter	Value	Unit	Source
Volatility:	1.5E+2	days	THOMAS	Vapor Press:	4.0E-2	Torr	PHYSPROP
Photolysis:		days		Henry's Law:	1.5E+0	atm-m3/mol	PHYSPROP
Biodeg:		days		Water Solub:	7.3E-3	mg/L	PHYSPROP
Radio:		days		Distrib Coef:	1.6E+3	ml/g	DITOR_KD
RIVER - Halflives				Geo Mean Sol:		mg/L	
Hydrolysis:		days					
Volatility:	1.6E+0	days	THOMAS				
Photolysis:		days					
Biodeg:		days					
Radio:		days					
Log Kow:	4.1E+0		PHYSPROP				
				BIOACCUMULATION			
				Parameter	Value	Unit	Source
				FOOD CHAIN			
				Fresh BCF:			
				Salt BCF:	1.5E+4		ECOTOX
				ENVIRONMENTAL			
				Fresh BCF:	1.7E+4		ECOTOX
				Salt BCF:	1.5E+5		ECOTOX
				Log Kow:	4.1E+0		PHYSPROP
				Water Solub:	7.3E-3		PHYSPROP
				Geo Mean Sol:		mg/L	
				OTHER DATA			
				Melting Point:			
				Boiling Point:	8.0E+1	C	
				Formula:	C12 H28 Sn		

*Tabla 1.12 Reseña principales propiedades tributilestaño.*

## 1.12.2 Dibutilestano dicloruro (DBTDC)

Naturaleza química:

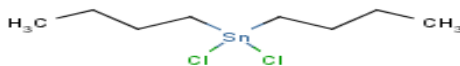


Fig 1.21 Fórmula estructural del dibutilestano dicloruro.

En la tabla siguiente se muestran propiedades físico-químicas y de reparto de compuestos alquilos de estaño clorados entre ellos el *dibutilestano dicloruro* [16]:

Prop./ compuesto	Monometilestano triclouro	Dimetilestano dicloruro	Monobutilestano triclouro	Dibutilestano dicloruro	Mono-octilestano triclouro	Diocetil-estano dicloruro
Sinónimos	MMTC	DMTC	MBTC	DBTC	MOTC	DOTC
Fórmula	$\text{CH}_3\text{Cl}_3\text{Sn}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Sn}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_3\text{Sn}$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2\text{Sn}$	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Cl}_3\text{Sn}$	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{Cl}_2\text{Sn}$
CAS N°	993-16-8	753-73-1	1118-46-3	683-18-1	3091-25-6	3542-36-7
Peso molecular	240,8	219,7	282,2	303,8	338,3	416
Pto. Fusión (°C)	47	105	-63	40	10	47
Pto.Ebullición(°C)	173	189	250	250	250	250
Solubilidad (g/L)	$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^5$	8,2	36	0,1	1,0
Pv. Pa (25°C)	33,3	30,0	5,84	0,15	0,55	$1,35 \cdot 10^{-4}$
Log Kow	-2,15	-2,18 a -3,1	0,18	1,89	2,14	5,82
Log Koc (L/kg)	0,2	0,2	1,76	42,8	68,2	65200
Coef.Part.Aire/agua	$3,38 \cdot 10^5$	$2,78 \cdot 10^5$	$8,48 \cdot 10^2$	$5,34 \cdot 10^4$	$5,98 \cdot 10^1$	$2,37 \cdot 10^5$
K Henry Pa·m <sup>3</sup> /mol	0,08	0,066	201	1,27	1420	0,056

Tabla 1.13 Propiedades del dibutilestano dicloruro.

### Toxicidad: actividad biológica.

Se dispone de poca información sobre toxicidad para invertebrados del DBT [24], casi toda la literatura disponible se centra en el TBT.

Los efectos de las concentraciones de TBT para invertebrados marinos se mueven en el rango de 0.001 µg/L para efectos reproductivos en el caracol marino (*Nucella lapillus*) hasta 5 µg/L para mortalidad total LC<sub>100</sub> (96h) en mejillones (*Mytilus edulis*).

La tabla siguiente muestra el efecto comparado para invertebrados marinos expuestos al DBT o TBT:

**Marine Invertebrate Toxicity Information for Tri- and Di- Butyltin**

Selected Marine Invertebrate Species <sup>1</sup>	Organotin Compound		Toxic Effect Evaluated		TEF <sup>2</sup>	Reference
	DBT	TBT	Toxicity Value	Effect		
Mussel ( <i>Mytilus edulis</i> )	2 µg/L	0.006 µg /L	NOEC	Growth and Survival	0.0025	Lapota et al. (1993)
	20 µg /L	0.05 µg /L	LOEC			
	6.3 µg /L	0.017 µg /L	Chronic Toxicity Value			
Tunicate ( <i>Styela plicata</i> )	1.0 µM	0.1 µM	LOEC	Inhibited Embryonic Metamorphosis	0.1	Cima et al. (1996)
Marine Mud Crab ( <i>Rithropanopeus harrisi</i> )	250 µg /L	10 µg /L	LOEC	Survival	0.04	Laughlin et al. (1985)

1. Toxicity studies are conducted during larval or embryonic stages of development.

2. Toxic equivalency factors (TEFs) are calculated as the relative potency of DBT versus TBT (e.g., LOEC DBT/LOEC TBT = TEF).

DBT = dibutyltin

TBT = tributyltin

NOEC = no observable effect concentration

LOEC = lowest observable effect concentration

µg/L = micrograms per liter

µM = micromolar

**Tabla 1.14 Cuadro comparativo toxicidades TBT y DBT para invertebrados marinos**

Las concentraciones que producen efectos para DBT están en un rango de uno a tres órdenes de magnitud por debajo del TBT. En estudios ecotoxicológicos realizados en cangrejos marinos [24] se concluye que la toxicidad se manifiesta como una función de la hidrofobicidad del compuesto organoestánnico; así la hidrofobicidad del TBT > DBT > MBT. En la misma línea se puede indicar que resultados similares a estos se han obtenido con otras especies de invertebrados [35]. En general, MBT y zinc inorgánico son mucho menos tóxicos para la biota que TBT y DBT.

Por ejemplo, en el pez *Leuciscus idus melanotus*, la LC50 para MBT es más de 4 órdenes de magnitud mayor que la LC50 para TBT [24]. La información acuática disponible como indica la tabla nos muestra que el DBT es 10 a 400 veces menos potente que el TBT. Dado que según lo expuesto el DBT es uno ó dos órdenes de magnitud menos potente que TBT, *California Department of toxic substances control Human and Ecological Risk Division (HERD)* ha obtenido un *Factor de Equivalencia Tóxica (TEF)* de 0,01. Por tanto HERD recomienda una limpieza para DBT en superficie, tierra y agua intersticial de sedimentos igual a 0.1 µg/L (100 veces más que la propuesta por [24] *US EPA Ambient Water Quality Criterion* de 0.001 µg/L para TBT en agua de mar). HERD recomienda limpieza preliminar solo aplicable en situaciones donde el DBT es detectado en agua pero no el TBT. En situaciones en las que ambos DBT y TBT sean detectados en agua, HERD recomienda que se utilice la aproximación, tal como se presenta en la tabla anteriormente expuesta (*Marine invertebrate toxicity information for Tri- and Di- Butyltin*). En esta aproximación, la potencia relativa tóxica del DBT en agua se calcula y se añade a la concentración de TBT detectada en agua.

Por ejemplo: obtenida una muestra de agua, la concentración medida de TBT = 0,001 µg/L; la concentración medida de DBT = 0,08 µg/L. Si asumimos un factor *TEF* para DBT= 0,01. Primero se calcula la potencia tóxica relativa del DBT frente al TBT empleando aproximación TEF: 0.08 µg/L X 0.01 = 0.0008 µg/L (TBT equivalentes). Segundo se suman las concentraciones de TBT medida y TBT equivalentes y se obtiene: 0.001 µg/L + 0.0008 µg/L = 0.0018 µg/L. Como la concentración final supera el criterio de 0.001 µg/L de TBT según US EPA será necesario tomar medidas de control y remediación del medio. Dado que suelen aparecer en conjunto es necesario monitorearlos simultáneamente y no solo en el sedimento si no también en el agua intersticial del sedimento.

### **Índice de liberación (*Release Rate*).**

Los índices de liberación del dibutilestano dicloruro se pueden considerar bajos 2,5 µg / cm<sup>2</sup>/ día con una incertidumbre elevada.

### **Persistencia espacio-temporal.**

Los compuestos de dibutil estaño en aguas naturales (mares, ríos, lagos) probablemente nunca se encuentran como catión aislado, sino que serán rápidamente convertidos en óxidos de dibutil estaño, hidróxidos, carbonatos ó cationes hidratados [24]. El catión dibutil estaño puede reaccionar con agua y comportarse como un ácido simple prótico debido a la formación de ión hidronio y dibutil estaño dihidróxido o dibutil estaño hidróxido en concentraciones alrededor de  $1 \cdot 10^{-5}$  M . En agua de mar, el ión cloruro puede competir eficazmente con iones hidróxido y estabilizar la presencia de mono-n- butil estaño tricloruro en solución. Los compuestos de dibutil estaño pueden reaccionar con los iones sulfuro del sedimento provocando la formación de sulfuro de dibutil estaño. También sufren degradación por la luz UV obteniéndose como producto final estaño. Su persistencia es relativamente elevada, aunque menor que la del TBT.

### **Bioacumulación.**

Log  $K_{ow}$  = 1,56 y un factor de bioacumulación BCF= 136 lo que hace que sea de baja bioacumulación el valor se determina con incertidumbre relativamente baja. En la tabla se ilustran factores de bioacumulación para diversas organotinas.

**Propiedades destacables del dibutil estaño dicloruro de bases de datos de US EPA:**

SUPERFUND CHEMICAL DATA MATRIX				CAS Number: 000683-18-1			
Date: 12/29/2010							
Chemical: Dibutyltin dichloride							
TOXICITY				PHYSICAL CHARACTERISTICS			
Parameter	Value	Unit	Source	Parameter	Value		
Oral RfD:	3.9E-4	mg/kg/day	STSC	Metal Contain:	Yes		
Inhal RfD:		mg/kg/day		Organic:	Yes		
Oral Slope:		(mg/kg/day)^-1		Gas:	Yes		
Oral Wt-of-Evid:				Particulate:	Yes		
Inhal Slope:		(mg/kg/day)^-1		Radionuclide:	No		
Inhal Wt-of-Evid:				Rad. Element:	No		
Oral ED10:		mg/kg/day		Molecular Weight:	3.0E+2		
Oral ED10 Wgt:				Density:	@		
Inhal ED10:		mg/kg/day					
Inhal ED10 Wgt:							
Oral LD50:	5.0E-2	mg/kg	RTECS	MOBILITY			
Dermal LD50:		mg/kg		Parameter	Value	Unit	Source
Gas Inhal LC50:		ppm		Vapor Press:	7.9E-2	Torr	PHYSPROP
Dust Inhal LC50:		mg/L		Henry's Law:	3.1E-3	atm-m3/mol	PHYSPROP
ACUTE				Water Solub:	9.2E+1	mg/L	PHYSPROP
Fresh CMC:		µg/L		Distrib Coef:	5.2E+0	ml/g	DITOR_KD
Salt CMC:		µg/L		Geo Mean Sol:		mg/L	
CHRONIC				BIOACCUMULATION			
Fresh CCC:		µg/L		Parameter	Value	Unit	Source
Salt CCC:		µg/L		FOOD CHAIN			
Fresh Ecol LC50:		µg/L		Fresh BCF:	5.0E+1		ECOTOX
Salt Ecol LC50:	5.0E+2	µg/L	ECOTOX	Salt BCF:			
PERSISTENCE				ENVIRONMENTAL			
Parameter	Value	Unit	Source	Fresh BCF:	5.0E+1		ECOTOX
LAKE - Halflives				Salt BCF:			
Hydrolysis:		days		Log Kow:	1.6E+0		PHYSPROP
Volatility:	1.5E+2	days	THOMAS	Water Solub:	9.2E+1		PHYSPROP
Photolysis:		days		Geo Mean Sol:		mg/L	
Biodeg:		days		OTHER DATA			
Radio:		days		Melting Point:	4.2E+1	C	
RIVER - Halflives				Boiling Point:	1.4E+2	C	
Hydrolysis:		days		Formula:	C8 H18 Cl2 Sn		
Volatility:	1.7E+0	days	THOMAS				
Photolysis:		days					
Biodeg:		days					
Radio:		days					
Log Kow:	1.6E+0		PHYSPROP				

Tabla 1.15 Reseña propiedades dibutilo de estaño.

### 1.12.3 Compuestos de cobre.

#### Naturaleza química.

El cobre se utiliza en recubrimientos *antifouling* como cobre metal, óxidos, tiocianatos o sulfuros [33] [34]. Los compuestos más comúnmente utilizados son  $\text{Cu}_2\text{O}$ , el óxido de cobre (II)  $\text{CuO}$ , es un pigmento de color rojo, aunque se pueden obtener otros colores a partir de  $\text{CuSCN}$  (blanco)  $\text{Cu}_2\text{S}$  (negro).

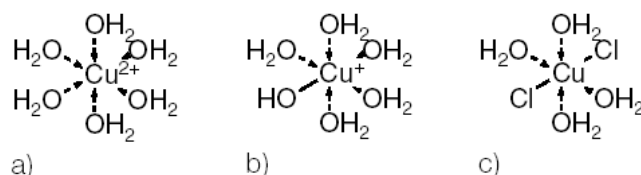


Fig 1.22 Especiación del cobre.

a)  $\text{Cu}^{2+}$  libre      b) Complejo  $\text{Cu}(\text{OH})^+$       c) Complejo  $\text{Cu}(\text{Cl})_2$

Los compuestos cúpricos actualmente homologados por la IMO para utilización en pinturas náuticas son: óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), tiocianato de cobre ( $\text{CuSCN}$ ) y naftenato de cobre [15]. La mayoría de los productos disponibles en el mercado utilizan el cobre asociado con uno o más de los biocidas que se están contemplando. De esta forma, debido al amplio espectro de toxicidad sobre organismos acuáticos, los demás compuestos actúan como intensificadores del efecto biocida.

#### Toxicidad: actividad biológica.

Los iones metálicos se encuentran de forma natural en el agua del mar, el catión  $\text{Cu}$  (II) es tóxico en concentraciones bajas. Las concentraciones naturales de cobre dentro de estuarios y aguas mar costeras se encuentran normalmente dentro del rango de 0,5 a 3  $\mu\text{g/L}$ , siendo valores habituales en aguas costeras 1 - 2  $\mu\text{g/L}$ . En principio el cobre es un elemento traza esencial para muchos organismos acuáticos y existe un rango de concentración óptimo que no causa efectos adversos, sino más bien todo lo contrario[36]. La especiación del cobre es esencial para entender su biodisponibilidad y subsiguientemente su toxicidad en organismos acuáticos. Los iones libres ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) son más biodisponibles con cobre-inorgánico mientras que el cobre unido a materia orgánica generalmente es no biodisponible y por tanto no tóxico. Comparando con TBT, las concentraciones que producen efecto en un organismo de ensayo, así como las que no producen efecto observable son generalmente más grandes por lo menos en un orden de magnitud. Una diferencia mucho mayor en la toxicidad en peces es debida a que estos son capaces de regular la metabolización del cobre. Se ha estudiado la toxicidad de complejos de cobre con diferentes quelatos como ligandos en bacterias, algas y daphnias. Los datos de toxicidad *in vivo* de los principales grupos taxonómicos y en diferentes etapas de su vida han sido compilados por US EPA, se hallan compilados [37].



Las etapas embrionarias/larvarias de mejillones, ostras y erizo de mar se consideran sensibles a derivados de cobre para concentraciones de cobre total disuelto, EC% de 6,8 ; 12,1 y 14,3 µg/L respectivamente.

En general, como se ha comentado los peces presentan más tolerancia a la exposición a cobre con rango de concentraciones EC/LC50 entre 0,12 y 1,5 mg/L en cobre total disuelto. De todas las especies ensayadas, la cianobacteria ha sido el grupo de organismos más sensible a la exposición a cobre, se han registrado para efectos en el crecimiento concentraciones de 0,2 µg/L de cobre total disuelto (0,63 ng/L cobre libre) [38]. Sin embargo, estos valores están significativamente por debajo de las concentraciones de fondo de cobre en aguas costeras, por lo que no es muy realista incluir el efecto en cianobacteria en la evaluación de riesgos.

En el diagrama se presentan diversas formas de disponibles del cobre en medio acuático [36]:

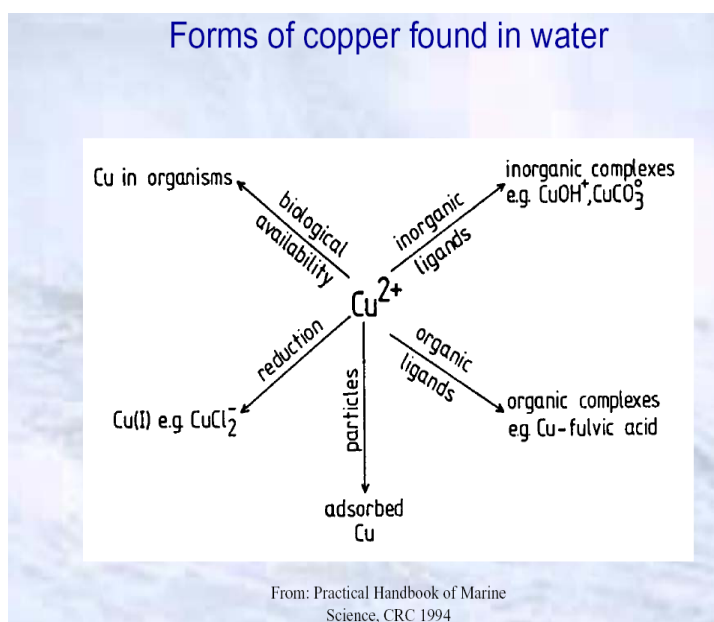


Fig 1.23 Formas disponibles del cobre en agua de mar.

Algunos biocidas antifouling como Thiram o Piritionas, se conoce que incrementan la lipofilicidad del cobre (II) en agua de mar. Existe escasa información en cuanto a la estabilidad de cada complejo y componentes disueltos en materia orgánica (DOM) capaces de aumentar la biodisponibilidad del cobre. En todo caso la actividad biológica del cobre en agua de mar se considera elevada, pero con alto grado de incertidumbre ya que muchos mecanismos de actuación del mismo no se conocen con claridad.

Modelo que explica la asimilación de cobre por peces mediante un sistema de ligando biótico, concretamente a través de las agallas [36]:

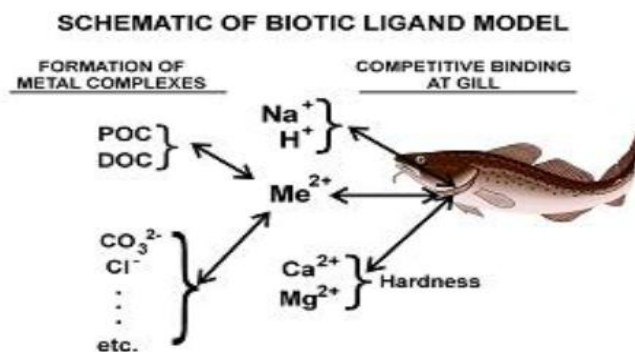


Fig 1.24 Asimilación del cobre por los peces.

La toxicidad del cobre para organismos acuáticos [15] está vinculada a factores físico-químicos como pH, salinidad, concentración de carbono orgánico disuelto y concentración del metal. Esto ocurre en virtud de la tendencia de este elemento a sufrir especiación, originando diversas formas químicas de acuerdo a las características físico-químicas del ambiente, pudiendo estar en forma libre, ionizado o formando complejos con ligandos orgánicos e inorgánicos. De esta forma las diferentes especies de cobre presentan biodisponibilidades diferentes y consecuentemente toxicidades diferentes.

En todo caso los efectos nocivos del cobre para diversas especies están muy relacionados con el carbono orgánico disuelto como se muestra en el diagrama [36].

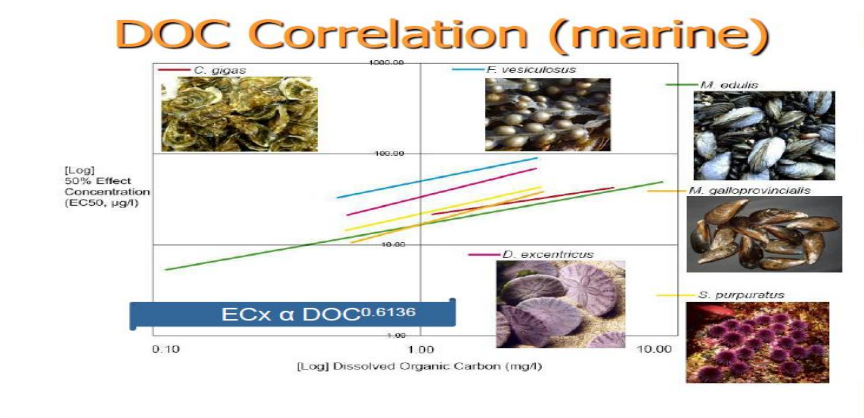


Fig 1.25 Relación  $\text{EC}_{50}$  con Carbono Orgánico Disuelto.

Mecanismos interacción Cu con casco barco y difusión electroquímica [36]:

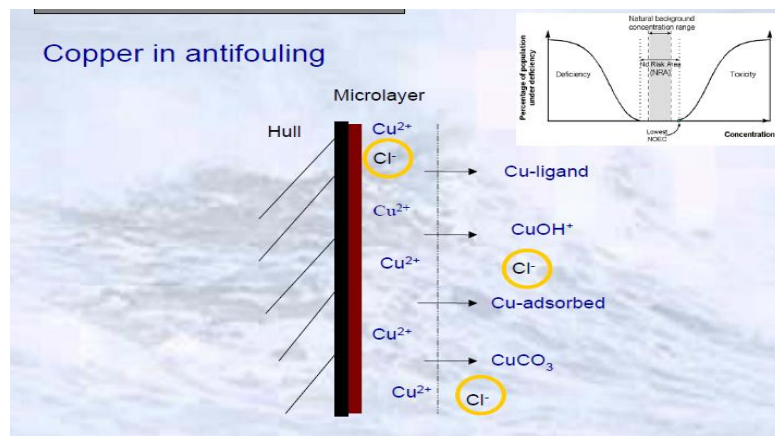


Fig 1.26 Mecanismos en la interfase cobre con casco del barco.

Intervalos de toxicidad del cobre:

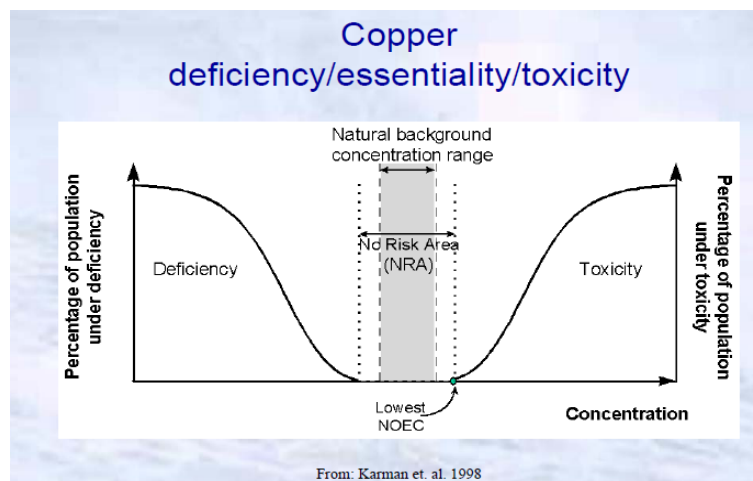


Fig 1.27 Características del cobre como oligoelemento.

### Índice de liberación (*Release Rate*).

La baja toxicidad del cobre comparado con TBT hace necesario la formulación del recubrimiento con altas cantidades de cobre y altos grados de liberación con el objeto de garantizar suficiente protección *antifouling*. La tasa de liberación de cobre contenido en pinturas anti-incrustantes en columna de agua está relacionada con diversos factores de naturaleza física, química y biológica.

La comparación entre tecnologías acrilato-Cu y acrilato-TBT [33] se cuestiona; esto es así porque los contenidos de Cu son mucho más elevados que los contenidos en TBT. Se origina también un decrecimiento del índice de liberación biocida a medida que envejece la película de pintura. Por tanto el *release rate* debe ser muy elevado ( $20\text{-}50\ \mu\text{g cm}^{-1}\text{ d}^{-1}$ ) para el caso de copolímeros con cobre, el valor se conoce con una incertidumbre baja [33].

En puertos comerciales y marinas deportivas, en zonas con poca mezcla de aguas y altas densidades de movimiento de barcos se producen distribuciones con altas concentraciones en Cu. Por ejemplo se han determinado altas concentraciones en cobre en la bahía de San Diego, California, por encima de  $21\ \mu\text{g/L}$ .

### **Persistencia espacio-temporal.**

El ión  $\text{Cu}^{++}$  es, en general, persistente en agua de mar [33]. Bajo condiciones anóxicas puede reducirse a  $\text{Cu}^+$ , puesto que la actividad biológica del  $\text{Cu}^+$  no es bien conocida, como primera aproximación, las dos especies del Cu se tratan en conjunto desde el punto de vista de persistencia en el medio.

En el sedimento el cobre (II) está unido a la materia orgánica, pero la adsorción sobre superficies minerales es cuantitativamente más importante. En condiciones anóxicas, en sedimentos fuertemente reductores, prácticamente todo el cobre se encuentra formando sulfuro de cobre. Sin embargo debido a la posibilidad de removilización por organismos habitantes del sedimento, se puede considerar al cobre como persistente en sedimentos marinos.

La determinación del rango espacio-temporal del cobre es complicada ya que se encuentra presente en todos los mares de la tierra. En estas condiciones solo la cantidad de cobre que es adicionalmente suministrada por lixiviación de recubrimientos de cascos de barcos a la biosfera será considerada como significativa para la persistencia. Según cuantificaciones realizadas por las autoridades de los Países Bajos [33], se estima una cantidad de 25.000 Tm por año de cobre lixiviadas como consecuencia de recubrimientos biocidas en barcos. Si consideramos el mar Báltico con un volumen en torno a  $20.000\ \text{km}^3$  y aproximadamente un contenido en cobre de 10.000 Tm obtendríamos una media de  $0,5\ \mu\text{g/L}$ . Esto nos muestra la cantidad significativa de cobre en aguas marinas con bajos índices de renovación de agua, pocas corrientes, y alto movimiento de barcos como es el caso del mar Báltico. Considerando concentraciones en agua de mar de  $0,5\ \mu\text{g/L}$  y concentraciones en el sedimento de  $10\text{-}80\ \text{mg/L}$ , solo aproximadamente  $1\cdot 10^{-3}$  del total de cobre estará presente en la fase acuosa, por tanto se espera que la mayor parte esté en el sedimento. En función de lo expuesto, se considera que la persistencia espacio temporal en el medio es elevada. Si además se dispone de poca información sobre la actividad biológica de los complejos de cobre en agua de mar en conjunto con otros biocidas como piritionas, Thiram, etc. así como su interacción con compuestos orgánicos naturales disueltos que podrían incrementar su biodisponibilidad; no es fácilmente determinable la incertidumbre en cuanto a persistencia.

## **Bioacumulación.**

Los factores de bioconcentración varían en función de la composición química del agua y partículas en suspensión, así como de otros factores. En algas, animales del plancton, moluscos y crustáceos, se encuentran valores por encima de 1000, para el caso de algunas algas, macroalgas y bivalvos (p.e. *Crassostrea virginica*) valores de 28.000 BCF y para algunos crustáceos por encima de 10.000, [33] con lo que se presenta una gran variabilidad en cuanto a la bioacumulación. Los bajos valores para peces, entre 150 y 700 se considera que es debido a que peces y animales superiores tienen capacidad para eliminar cobre por actividad excretora. Por lo que respecta a la biomagnificación del cobre a lo largo de la cadena alimentaria no se han encontrado datos significativos.

A pesar del enriquecimiento muy elevado en cobre en algunos organismos la bioacumulación se considera en general no excesivamente elevada. La concentración de cobre en los mares del planeta es del orden de 0,15 µg/L, en el mar Báltico está entre 0,3 y 0,8 µg/L [33]. Generalmente solo una parte del total es biodisponible y por tanto potencialmente perjudicial para los organismos presentes en el medio.

La especiación del cobre y la forma en la que el complejo organometálico de Cu se presenta también influye en su permanencia y biodisponibilidad y es un asunto en discusión, por lo que el análisis de riesgo con *antifouling* Cu como biocida posee alta incertidumbre.

En cuanto a restricciones en su empleo como biocida en pinturas AF, para el caso del tiocianato de cobre (CAS 1111-67-7) en Dinamarca está prohibida la importación, venta y empleo de pinturas con un índice de liberación acumulativo >200 µg·cm<sup>-2</sup> después de 14 días y 350 µg·cm<sup>-2</sup> después de 30 días en barcos menores de 25 metros de longitud. No se permite su uso en el mar Báltico en aguas de Suecia.

#### 1.12.4 DCOIT (dicloro-2-n-octil-4 isotiazol-3-ona)

##### Naturaleza química:

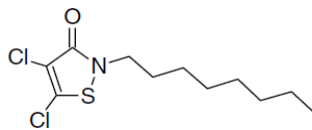


Fig 1.28 Fórmula estructural DCOIT

El *Seanine 211* es una mezcla comercial que contiene un 30% de ingrediente activo [15], este biocida es un isotiazol que fue inicialmente sintetizado por la empresa *Rohm and Haas*, en 1992, ha sido homologado como agente anti-incrustante por la IMO y ha recibido registro de utilización por USEPA en 1994.

El compuesto DCOIT [33] [34] [39] [40] es considerado un compuesto relativamente lábil comparado con los otros biocidas estudiados y se degrada rápidamente en agua de mar abierto ( $t_{1/2} < 24$  horas) y sedimentos [34]. El biocida DCOIT sufre predominantemente degradación biótica en ambas condiciones aeróbica y anaeróbica con una degradación biológica más de 200 veces más rápido que hidrólisis y fotólisis. La biodegradación del DCOIT supone la apertura del anillo de isotiazolona y la subsiguiente oxidación primariamente de los alquil metabolitos formados resultando la formación de ácido N-octil oxámico, 4,5 dicloro-tiazol y ácido N-octil carbámico. El DCOIT tiene un  $\log K_{ow}$  de 2,8 una solubilidad en agua de  $0,0065 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  [15] y una  $K_d$  de entre 250 y  $625 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Tiene una  $K_{oc}$  de alrededor de  $1,6\cdot 10^4 \text{ Kg}\cdot\text{L}^{-1}$  para sedimentos acuáticos lo cual sugiere que DCOIT estará fuertemente unido y de manera irreversible al sedimento. Se degrada rápidamente en sedimentos con semividas menores de 12 horas. Sin embargo, como ocurre con otros *biocidas AF* se comporta de forma más persistente cuando está presente en sedimentos asociado con partículas de pintura ( $t_{1/2} = 10$  días).

##### Toxicidad: actividad biológica.

Toxicológicamente el DCOIT muestra elevada actividad microbiana, sobretudo en relación a bacterias, hongos y algas. Se ha visto en test realizados con una diatomea *Skeletonema costatum* y con un pez *Cyprinodon variegatus* valores de  $CL_{50}(96h)$  de  $13,9 \text{ }\mu\text{g/L}$  y  $20,5 \text{ }\mu\text{g/L}$  respectivamente [15]. Los resultados de la actividad biológica del DCOIT son de efectos críticos para los organismos ensayados a concentraciones entre 1 y  $30 \text{ }\mu\text{g/L}$ , [33] con la excepción de protozoos en sedimentos de aguas residuales, posiblemente debido a la fuerte asociación del DCOIT con la materia orgánica y para especies del cangrejo violinista (*Bucca pugillator*). Los compuestos tipo 3(2H) Isotiazolonas se ha empleado como fungicida y también contra una amplia gama de bacterias por lo que pueden ser considerados como de una actividad biológica elevada, pero con alta incertidumbre.

Las concentraciones con efecto para las algas son comparables a la de otro compuesto *AF Irgarol*. Se dispone de pocos datos para efectos crónicos.

En todo caso de los valores de toxicidad disponibles y de las variabilidades inter-especies se puede asumir que puedan ocurrir efectos relevantes para concentraciones de 100 ng/L. Se muestran diversos resultados de ecotoxicidad del DCOIT:

<b>Efecto</b>	<b>Conc.</b>	<b>Organismo</b>	<b>Referencia</b>
$LC_{50}$	2 ppb	Alga ( <i>E. intestinalis</i> )	Jacobson & Willingham, 2000
$LC_{50}(48h)$	4 ppb	Crustáceo ( <i>D. magna</i> )	Fernández- Alba et al. 2002
$LC_{50}(48h)$	2 ppb	Mejillón de bahía (larva)	Shade et al. 1993
$LC_{50}(48h)$	7 ppb	Ostra (larva)	Shade et al. 1993
$LC_{50}(7 \text{ días})$	14 ppb	Trucha arco iris ( <i>O. mykiss</i> )	Okamura et al. 2002

Tabla 1.15 Ecotoxicidad para diversos organismos acuáticos de DCOIT.

### **Índice de liberación (*Release Rate*).**

El uso encapsulado dentro del recubrimiento y en matrices con membrana de reserva como demuestran estudios de la Universidad de New Hampshire hace que los índices de liberación sean bajos [33] en torno a  $2\text{-}3 \mu\text{g cm}^{-1} \text{d}^{-1}$ . Aunque en ocasiones y en función de la tecnología empleada la incertidumbre de liberación puede llegar a ser elevada.

### **Persistencia espacio-temporal.**

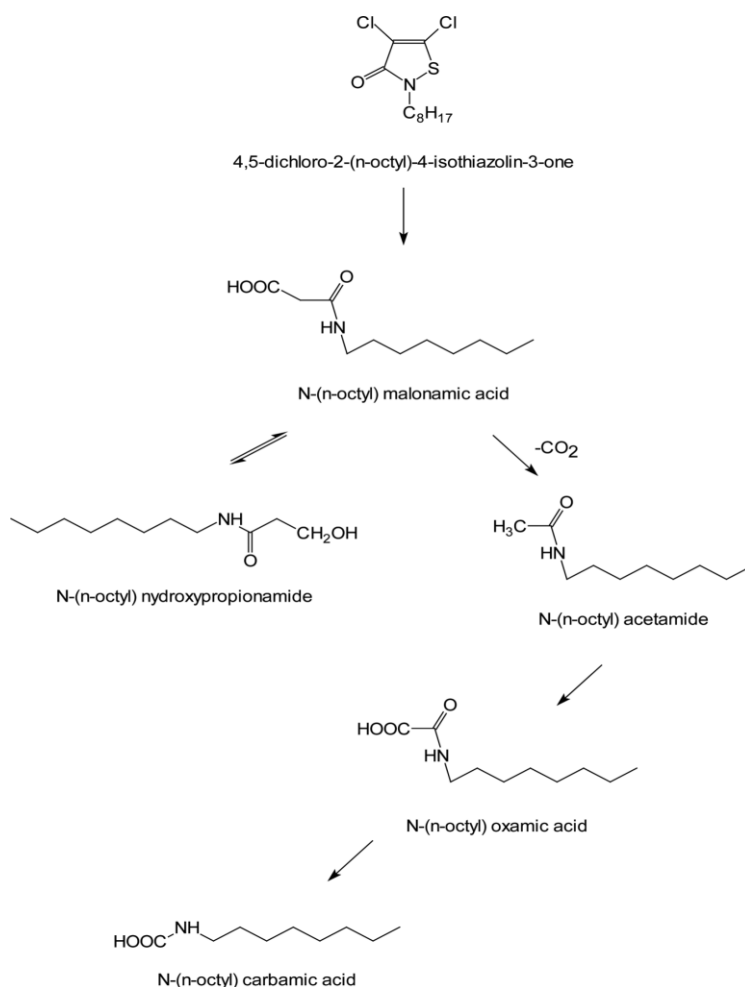
La distribución del DCOIT en ambientes marinos es difícil de evaluar [33]. La distribución en agua/sedimentos está gobernada por la superposición de procesos de transporte y transformación. El análisis de residuos de enlace indica la posibilidad de que la rápida desaparición en la fase acuosa sea causada por una irreversible asociación con las partículas de materia orgánica en un importante grado, por lo que se suele encontrar en la materia orgánica del sedimento. La permanencia en aguas naturales es baja no ocurre lo mismo con los sedimentos donde los estudios realizados, en ocasiones son contradictorios. Después de someter a los sedimentos a extracción con disolventes, se encuentran altas fracciones moleculares de cadena lo cual muestra que es bastante persistente, aunque también existe alta incertidumbre en los mecanismos de degradación en sedimentos. Las concentraciones detectadas en muestreos y análisis realizados varía de 2 a 28 ng/L en bahías y costas Japón, en el litoral de Grecia se han detectado valores de 49 ng/L, no siendo detectado en muestras de agua de la bahía de Southamton (Inglaterra) [15].

La degradación del DCOIT ocurre normalmente por la apertura de la parte cíclica de la molécula lo que reduce la toxicidad de sus subproductos en un orden de magnitud de 4 a 5 veces [15].

En el agua del mar y en los sedimentos, la degradación acontece sobretodo, por la acción de microorganismos, siendo poco significativa la contribución de los procesos de hidrólisis y fotólisis para esa transformación. Se le suele considerar como un agente anti-incrustante que presenta menores daños ambientales.

Existen pocos datos sobre destino y comportamiento ambiental de las piritionas metálicas.

***Mecanismo degradación propuesto para DCOIT [34]:***



*Fig 1.29 Secuencias degradación DCOIT.*

**Bioacumulación.**

El DCOIT forma complejos extremadamente estables con los sedimentos, volviéndose poco biodisponible y consecuentemente presenta un bajo valor de bioacumulación para organismos acuáticos. Los valores experimentales obtenidos de  $K_{ow}$  se mueven en el rango de 2,85 a 3,59. Por tanto la bioacumulación se puede considerar media-alta, aunque con un elevado grado incertidumbre, ya que no hay demasiados datos para organismos que no sean peces.



### 1.12.5 Zinc Piritone ó Zn Omadine (ZnPT)

#### Naturaleza química:

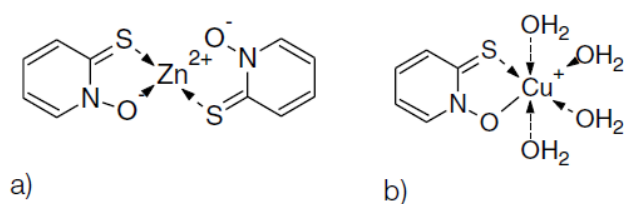


Fig 1.30 Fórmula estructural de a) piritona de Zn (1:2 complejo), b) piritona de Cu(II) (1:1 complejo).

La sal de zinc de la piritona (ZnPT) tiene una actividad bien conocida [15] [33] [34] [41] [42] [43] en diversos campos, aquí se nos presenta como biocida *antifouling*. Presenta una baja solubilidad en agua. Actúa especialmente bien en combinación con Cu<sub>2</sub>O ó CuSCN en recubrimientos AF. También son estables y con propiedades biocidas complejos con Cu, Hg y Ag. No se han encontrado estudios sobre efectos sinérgicos en el uso conjunto de ZnPT y CuPT (piritona de cobre) en formulaciones biocidas. La ZnPT es suministrada como componente *antifouling* por Arch Chemical. Existe poca literatura sobre el comportamiento de ZnPT en el medio ambiente. Se ha determinado una estimación de la especiación de la piritona en agua de mar con respecto a su complejación con metales; asumiendo una concentración de fondo de 0,4 µg/L para el Zn, la fracción de piritona acomplejada 1:1 con Zn se puede calcular usando la constante de estabilidad del complejo  $\log K \approx 5,8$  obteniéndose un valor de 0,2%. La piritona de Zn puede transquelatarse rápidamente a CuPT en presencia de Cu<sup>2+</sup>. También parece ser que forma complejos con manganeso [15].

#### Toxicidad: actividad biológica.

ZnPT se acumula sobretodo en las membranas celulares mientras que la piritona en forma libre se encuentra principalmente en el citoplasma. Por tanto tiene un amplio rango antimicrobiano con elevada actividad biológica. Datos de toxicidad en algas indican actividad inhibitoria de crecimiento por debajo de 10 µg/L. se ha encontrado toxicidad aguda y toxicidad embrionaria para peces con valores entre 3 a 10 µg/L. La actividad biológica del ZnPT puede considerarse alta con amplio grado de incertidumbre. Si consideramos que el 30% de los barcos de una marina están pintados con productos basados en zinc piritona se pueden obtener concentraciones en columna de agua de 2,2 ppb). Los valores de toxicidad son algo más elevados que los predichos en concentración en agua. Los valores de LC50 y EC50 para la mayor parte de organismos de agua dulce está entre 2,7 ppb y 3 ppb. LC50 y EC50 valores en el entorno de 4.7 ppb para el camarón *mísido* y por encima de 400 ppb para peces de aguas marinas. En otros estudios[15] sobre toxicidad para crustáceos los valores obtenidos de CL50 para piritonas metálicas son generalmente superiores a 100µg/L, particularmente en el caso del camarón *Heptacarpus futilirustris* el valor de CL50(96h) fue excepcionalmente elevado (2,5 µg/L). Mientras tanto, la toxicidad del ZnPT y CuPT para especies fitoplanctónicas y peces se muestra mayor que para crustáceos.

En general, no excediendo el valor del 30% de cascos de barcos recubiertos con este tipo de biocida, para una marina, no es fácil que se observen efectos adversos en el medio acuático. Se muestran toxicidades para diferentes organismos acuáticos de las piritionas de Zn y de Cu:

<b>Efecto</b>	<b>Conc.</b>	<b>Organismo</b>	<b>Referencia</b>
<i>LC<sub>50</sub>(96h) ZnPTiona</i>	<i>4,7 ppb</i>	<i>Crustáceo (M.bahía)</i>	<i>US EPA 2004</i>
<i>LC<sub>50</sub>(96h) ZnPTiona</i>	<i>6,3 ppb</i>	<i>Crustáceo (M.bahía)</i>	<i>Madsen et al. 2000</i>
<i>LC<sub>50</sub>(48h) ZnPTiona</i>	<i>8,2 ppb</i>	<i>Crustáceo(D.magna)</i>	<i>Boeri et al. 1994</i>
<i>LC<sub>50</sub>(96h) ZnPTiona</i>	<i>6,3 ppb</i>	<i>Crustáceo (M.bahía)</i>	<i>Boeri et al. 1993</i>
<i>LC<sub>50</sub>(7días)ZnPTiona</i>	<i>8,4 ppb</i>	<i>Trucha arco iris juvenil (O. mykiss)</i>	<i>Okamura et al. 2002</i>
<i>LC<sub>50</sub>(7días)CuPTiona</i>	<i>7,6 ppb</i>	<i>Trucha arco iris juvenil (O. mykiss)</i>	<i>Okamura et al. 2002</i>
<i>LC<sub>50</sub>(96h) ZnPTiona</i>	<i>2,6 ppb</i>	<i>Peces (P. promelas)</i>	<i>Boeri et al. 1999</i>

*Tabla 1.16 Toxicidades para diferentes organismos sometidos a piritionas de Zn y Cu.*

### **Índice de liberación (*Release Rate*).**

Los índices de liberación de *ZnPT* pueden considerarse bajos: 2,5 µg/cm<sup>2</sup>/día con incertidumbre en su determinación elevada.

### **Persistencia espacio-temporal.**

El *ZnPT* se fotodegrada en aguas de mar abiertas a ácido sulfónico 2-piridina con un valor determinado para vida media menor de 24 horas, tanto la piritiona de Zn como la de Cu se degradan rápidamente por degradación fotolítica bajo la luz del sol ( $t_{1/2} < 1h$ ). Por el contrario las semi-vidas para hidrólisis se encuentran en el rango de 96 a 120 días. Diversos experimentos demuestran que a medida que aumenta la profundidad se reduce significativamente la degradación. La degradación por bacterias también se ha comprobado que es rápida con periodos de semividas de aproximadamente 4 días. En todo caso, todos los complejos metálicos de las piritionas son extremadamente sensibles a la luz, sufriendo una rápida dimerización por fotodegradación. Diversos estudios experimentales han demostrado que bajo irradiación UV, la vida media de *CuPT* es de aproximadamente 29 minutos, mientras que para la *ZnPT* es de 15 minutos [15].

Adicionalmente esos compuestos sufren degradación por hidrólisis y por actividad microbiana, siendo sus vidas medias en ambientes marinos aún más cortas. Por otra parte la mayor solubilidad del *ZnPT* en agua (6 mg/L) con relación al *CuPT* (<1mg/L) sugiere que estos compuestos tienen repartos preferenciales en compartimentos ambientales distintos. De esta manera, es más probable encontrar residuos de *ZnPT* en muestras de agua, en tanto que para *CuPT* los sedimentos tienden a ser la matriz más indicada para la realización de monitorizaciones.

La escasez de datos de ocurrencia ambiental del *ZnPT* y del *CuPT* posiblemente sea debida a la elevada degradabilidad de estos compuestos así como por las dificultades analíticas de determinación.

Se ha determinado que las piritionas se unen fuertemente a los sedimentos. Por otra parte es conocido que la fotodescomposición requiere  $\text{pH} < 6$  y solo una fracción no disociada de la piritiona ( $\text{pK}_a = 4,6$ ) es susceptible de sufrir fotólisis. Los períodos de fotólisis están comprendidos entre 15 minutos y más de 10 días para profundidades por encima de 3 metros. La persistencia espacio-temporal se considera media-alta con una incertidumbre elevada.

### **Bioacumulación.**

La baja lipofilicidad de la piritiona libre sugiere que la bioacumulación sea baja. Se sospecha que la biodisponibilidad de este compuesto no es debida a la piritiona libre, se piensa más bien que son los complejos que forma la piritiona (complejos 1:1) en pequeña concentración con metales presentes en el medio los responsables de su absorción por las especies del entorno marino. Cada complejo transporta una carga positiva la cual le otorga alta lipofilicidad y la correspondiente alta afinidad por los organismos, en analogía con los complejos de Cu-oxina [33].

La bioacumulación es considerada baja con elevada incertidumbre. En general, al no disponerse de demasiados estudios sobre su comportamiento no se conocen demasiado bien sus mecanismos de actuación sobre los seres vivos.

### 1.12.6 Diuron (3-(3,4-diclorofenil) - 1,1 – dimetilurea)

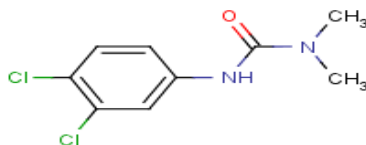


Fig 1.31 Fórmula estructural Diuron.

#### Naturaleza química.

Derivado aromático-clorado de urea. Principales propiedades físico-químicas de interés. Peso molecular: 233.09 Formula Molecular:  $C_9H_{10}Cl_2N_2O$  Punto de fusión: 158-159 °C Corrosividad: No-corrosivo, Densidad/peso específico: 1.48, Coeficiente partición octanol/agua:  $\log K_{ow} = 2.68$ , Solubilidades: muy baja en hidrocarburos, en acetona 53, butil estearato 1.4, benceno 1.2 (en g/kg a 27° C). En agua, 42.0 mg/L at 25°C, Presión de vapor:  $6,9 \cdot 10^{-8}$  mm Hg a 25°C. Es hidrolizado por ácidos y álcalis. Factor de bioconcentración en peces (L/kg):  $1,40 \cdot 10^1$ , Constante Henry:  $2,06 \cdot 10^{-8}$ . Coeficiente de partición carbono orgánico (L/Kg):  $1,09 \cdot 10^2$

El *Diuron* [15] [32] [34] es un herbicida del grupo de las fenilureas [15] que viene siendo utilizado en agricultura desde 1950, siendo incluido en pinturas anti-incrustantes a partir de 1980. Es un compuesto no-iónico con moderada solubilidad en agua (36,4 mg/L a 42,0 mg/L), los coeficientes de reparto octanol-agua varían de 2,68 a 2,85. Se trata de un compuesto estable a la oxidación y actúa como inhibidor de la fotosíntesis en diversas especies. Su tasa de hidrólisis es insignificante a un pH neutro, pero aumenta en circunstancias fuertemente ácidas o alcalinas. Estudios experimentales demuestran que su vida media en ambiente acuático se encuentra entre 14 y 27 días.

A pesar de su uso en agricultura, se han encontrado concentraciones más altas de Diuron en agua de mar que en aguas dulces, lo que indica que su fuente de emisión está relacionada con su utilización como agente anti-incrustante. Así valores de 6.742 ng/L 2.000 ng/L y 1130 ng/L han sido determinadas en aguas de la bahía de Southampton (Inglaterra), en zonas costeras de Cataluña (España) y en la costa de Holanda respectivamente.

#### Toxicidad: actividad biológica.

El *Diuron* presenta toxicidades extremadamente elevadas para organismos fitoplanctónicos tales como la diatomácea *Chaetoceros gracilis*  $EC_{50}(72h) = 36,0 \mu g/L$  y la clorofícea *D. Tertiolecta*  $EC_{50}(96h) = 0,7 \mu g/L$ .

En contrapartida presenta niveles inferiores de toxicidad para invertebrados acuáticos, como el observado para los microcrustáceos *Artemia salina* EC50 (24h) = 3.011 µg/L, *Acartia tonsa* LC50 (48h) = 1.486 µg/L, *Mysidopsis juniae* LC50(96h) = 589 µg/L, y *Kalliapseudes schubartii* LC50(96h) = 7.560 µg/L. También se han determinado valores de toxicidad embrionaria para distintas especies de peces del género *orizyas* con valores de EC50 (48h) = 2.390 µg/L y EC50(24h) = 3.335 µg/L [15].

De acuerdo a la clasificación US EPA, el *Diuron* es considerado moderadamente tóxico para la *Daphnia magna*. Según US EPA, la toxicidad aguda del *Diurón* para invertebrados acuáticos se mueve en el rango de 0,16 a 6,7 mg ac/L, lo que corresponde a una valoración de moderada a alta toxicidad. Los registros obtenidos de bases de datos sobre toxicidad crónica se refieren a dos estudios con una LOEC más sensible para *Daphnia magna* de 0,2 mg/L y NOEC < 0,2 mg/L y otro que da para el camarón *mísido*, ensayo a 28 días LOEC: 0,56 mg/L y NOEC: 0,26 mg/L. Valores de ecotoxicología marina para *Diuron* en Crustáceo *Artemia salina* CE50 (24 h)= 3.011µg/L.

En cuanto a toxicidad aguda, se ha realizado un estudio de toxicidad aguda en trucha arco iris de acuerdo a OECD [44]. Se ha ensayado con 8 peces juveniles por concentración test con una dosificación nominal de 0 (control) , 5.0 , 6.5 , 8.5 , 11.0 , 14.3 , 18.6 , 24.1 , 31.4 , 40.8 y 53.0 mg/L en agua de calidad requerida según protocolo. Los resultados obtenidos a 96 horas nos indican que de 5 a 11 mg/L la mortalidad fue nula; a partir de aquí y hasta 24,1 la mortalidad fue de 63% y 100% de mortalidad en las tres concentraciones más elevadas. Se detectaron como síntomas más destacables actividad natatoria reducida y aumento de pigmentación. No se notó ninguna alteración en las tres concentraciones más bajas ni en los ensayos de control. Usando las concentraciones nominales se determinó una LC(50)96h de 22,2 mg/L (CI 10,6 - 46,3 mg/L) por *probits* y una NOEC de 8,5 mg/L. *Diuron* se clasifica por US EPA como ligeramente tóxico para la trucha arco iris.

#### **Índice de liberación (*Release Rate*).**

Los índices de liberación [33] del *Diuron* pueden considerarse bajos de 1,39 a 2,5 µg/cm<sup>2</sup>/día con incertidumbre en su evaluación elevada.

#### **Persistencia espacio-temporal.**

El *Diuron* se manifiesta como persistente en agua de mar pero es menos persistente en sedimentos marinos con semividas de 14 días [33]. En su degradación aeróbica se transforma en 1-(3,4-diclorofenil)-3-metil urea (DCPMU) y 1-(3,4-diclorofenil)urea (DCPU). Es relativamente soluble en agua (35 mg/L) y se obtiene como log Kow = 2,8 Presenta una Kd en agua dulce de 8,9 Kg/L y de 4 Kg/L en agua salada, lo cual normalizando con el carbono orgánico nos proporciona una Koc de entorno a 250 Kg/L. Estos datos nos sugieren que el *Diuron* se encontrará predominantemente en la fase disuelta y débilmente absorbida en sedimentos en línea concordante con las concentraciones medidas en el medio.

Suelen encontrarse altas concentraciones en aguas superficiales de marinas y bajas concentraciones en sedimentos según determinaciones realizadas. Se han encontrado en marinas cerradas de UK, concentraciones por encima de 1,4 µg/g.

Sin embargo estas altas concentraciones deben ser como consecuencia de la contaminación de los sedimentos por partículas de pintura AF debido a diversos sucesos abrasión ó mantenimiento del casco de las embarcaciones. Cuando el *Diuron* se encuentra asociado con partículas de pintura AF la degradación [32] [34] del mismo en agua aumenta de forma significativa, por encima de 42 días.

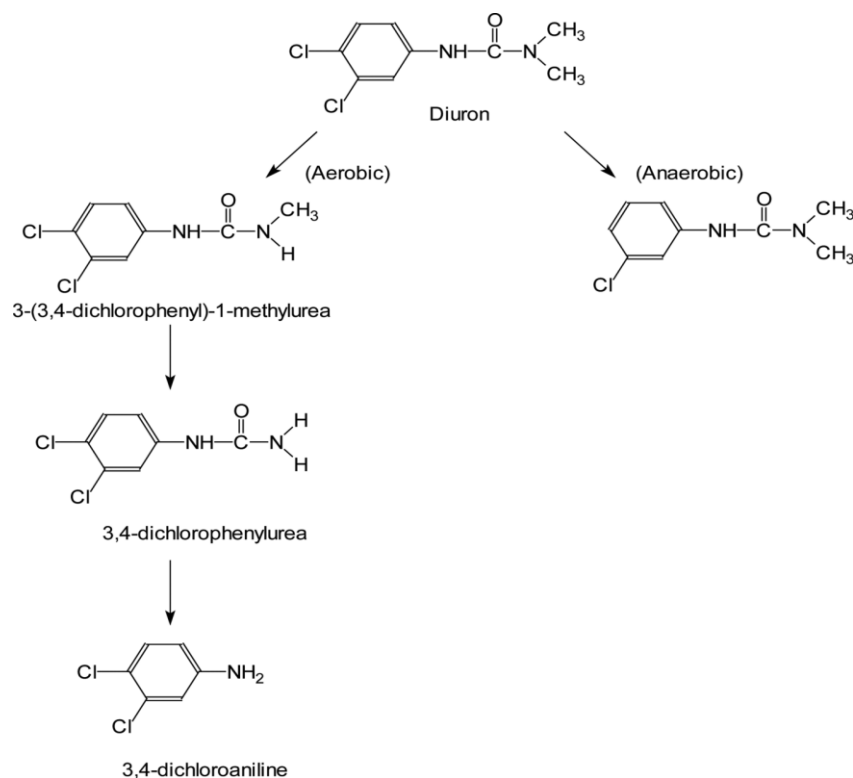


Fig 1.32 Mecanismo degradación propuesto para Diuron

## Bioacumulación

Factor bioacumulación 14 L/Kg, log Kow 2,68 a 2,82 [33] por lo que se puede considerar de una bioacumulación baja con poca incertidumbre.

## 2.- MATERIALES Y METODOS.

### 2.1 Modelos para Evaluación de Riesgo Ambiental de biocidas *antifouling*.

En este apartado se contempla de forma general la evaluación conceptual del riesgo en medio ambiente así como así como la metodología específica para la evaluación de índices de riesgo apriorísticos y diversos criterios de comparación entre la exposición al biocida y efectos en el organismo acuático seleccionado, así como criterios de disparo de alarmas ambientales.

#### 2.1.1 Bases científicas para la evaluación del riesgo ecológico.

Los procesos de *Evaluación de Riesgo Ambiental (ERA)* [29] constan de dos componentes básicos: **la caracterización de efectos y la caracterización de la exposición**. Sobre ambos componentes se apoyan las tres fases fundamentales de la ERA: 1º) formulación del problema, 2º) análisis del riesgo y 3º) caracterización del riesgo. Todas estas fases se describen y relacionan en el manual sobre ERA desarrollado por la *U.S. EPA* y se resumen a modo de diagrama de flujos en la forma:

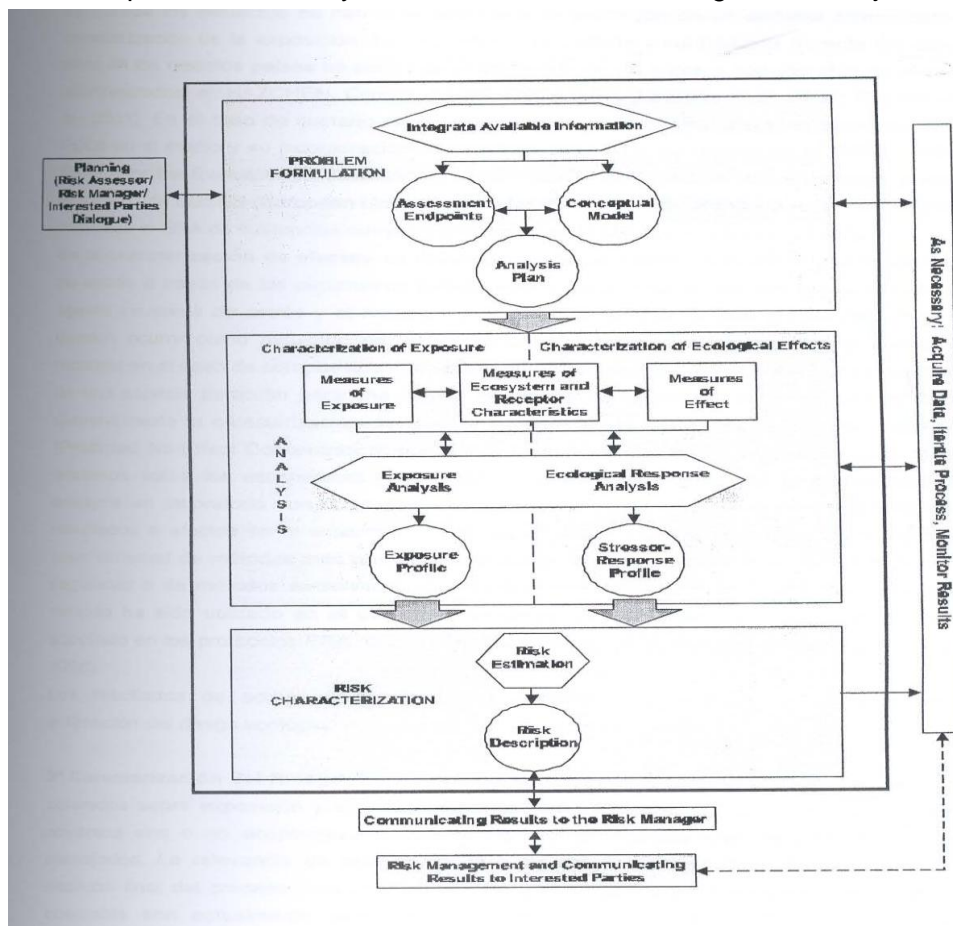


Fig 2.1 Modelo conceptual para para la evaluación del riesgo ambiental.

Las fases que componen el proceso ERA propiamente dicho se encuadran todas ellas dentro del rectángulo mayor.

### **1º) Formulación del Problema:**

Es el proceso por el que se generan y evalúan hipótesis sobre los posibles efectos que podrán ocasionar las actividades humanas sobre el medio. Existen dos piezas claves en esta fase: 1º) elección adecuada de los parámetros a determinar (*assessment endpoints*) 2º) desarrollo de modelos conceptuales que describan las relaciones clave entre el agente causante (de origen químico, físico y/o biológico) y los parámetros a determinar.

Los parámetros seleccionados deberán representar valores ecológicos definiendo unidades específicas (especies, poblaciones, comunidades, ecosistemas, *habitats*), así como atributos cuantificables de éstas, de manera que permiten establecer relaciones causa-efecto. Los modelos conceptuales representan de manera visual, generalmente mediante diagramas de flujo, las relaciones entre los receptores biológicos y la exposición de estos a un estrés determinado.

### **2º) Análisis del Riesgo (Caracterización de Exposición y Efectos):**

Como puede observarse en la figura esta fase de la evaluación ocupa un lugar central y se estructura a partir de los dos productos de la fase anterior (parámetros seleccionados y modelos conceptuales desarrollados). Durante la fase de análisis se evaluarán todos los datos existentes para determinar cómo el receptor es expuesto al estrés (caracterización de la exposición) y qué tipo de efectos ecológicos producirá o está produciendo (caracterización de efectos).

Durante la caracterización de la exposición se analizan las fuentes generadoras de la exposición, su distribución o ruta y la co-ocurrencia o contacto con el receptor a escala espacial y temporal. En el caso de la ERA de compuestos químicos se determina el destino (agua, suelo, aire, etc.) y comportamiento en el medio de acuerdo a sus propiedades físico-químicas (solubilidad, presión de vapor, peso molecular, etc.).

Se han desarrollado diferentes métodos de estimación y modelos para el cálculo de las denominadas PECs (*PECs- Predicted Effect Concentrations*) o concentraciones esperables en los distintos compartimentos medioambientales.

Los modelos para la caracterización de la exposición incorporan asimismo información sobre las distintas rutas por las que los organismos son expuestos (ingestión, inhalación, por contacto), incluyendo aspectos como la intoxicación secundaria, bioacumulación y biomagnificación, etc.

### **3º) Caracterización del Riesgo:**

En esta última fase, mediante la integración de los resultados obtenidos sobre exposición y efectos durante la fase de análisis, se determina si los efectos adversos son o no aceptables, evaluando siempre la incertidumbre asociada a los datos manejados. La relevancia de esta última fase es máxima pues influye directamente en la decisión final del proceso. Los criterios por los que se define el límite entre aceptable o no aceptable son actualmente objeto de un amplio debate científico.



Existen no obstante diferentes técnicas para la estimación del riesgo, estando su utilización condicionada a los datos obtenidos sobre exposición y efectos durante la fase anterior.

La estimación más sencilla y típica en el caso de compuestos químicos es la obtención de una relación o cociente entre exposición y efectos (cociente de riesgo), expresado como **PEC/PNEC** o como su inversa **TER (Toxicity Exposure Ratio)**. El número de datos utilizados para la obtención del cociente de riesgo es limitado, por lo que existe un grado de incertidumbre asociado a las decisiones basadas en este tipo de estimaciones (escasez de parámetros y de especies ensayadas, datos no fidedignos, valores genéricos de los modelos y variabilidad natural).

La utilización del llamado “**principio de precaución**” por el que se adopta el peor de los casos posibles en la decisión final contrarresta esta incertidumbre. Estos principios son uniformes para el caso de fitosanitarios y biocidas, así como de sustancias nuevas y existentes en la UE (UE, 1994; UE, 1997). Sin embargo el “principio de precaución” puede dar lugar a evaluaciones poco reales.

Desde un punto de vista científico, es aconsejable la cuantificación del grado de incertidumbre y su consideración durante el proceso de decisión, mediante un análisis probabilístico. Esta opción está lejos de la práctica actual en el ámbito de la UE debido a la escasez de documentos guía, si bien existen algunos ejemplos desarrollados por la U.S. EPA (U.S. EPA, 1997), y sobre todo a la falta de suficientes datos para poder aplicarlos.

En el siguiente diagrama de flujo se muestra el procedimiento general para una Evaluación de Riesgo Ambiental [29]:

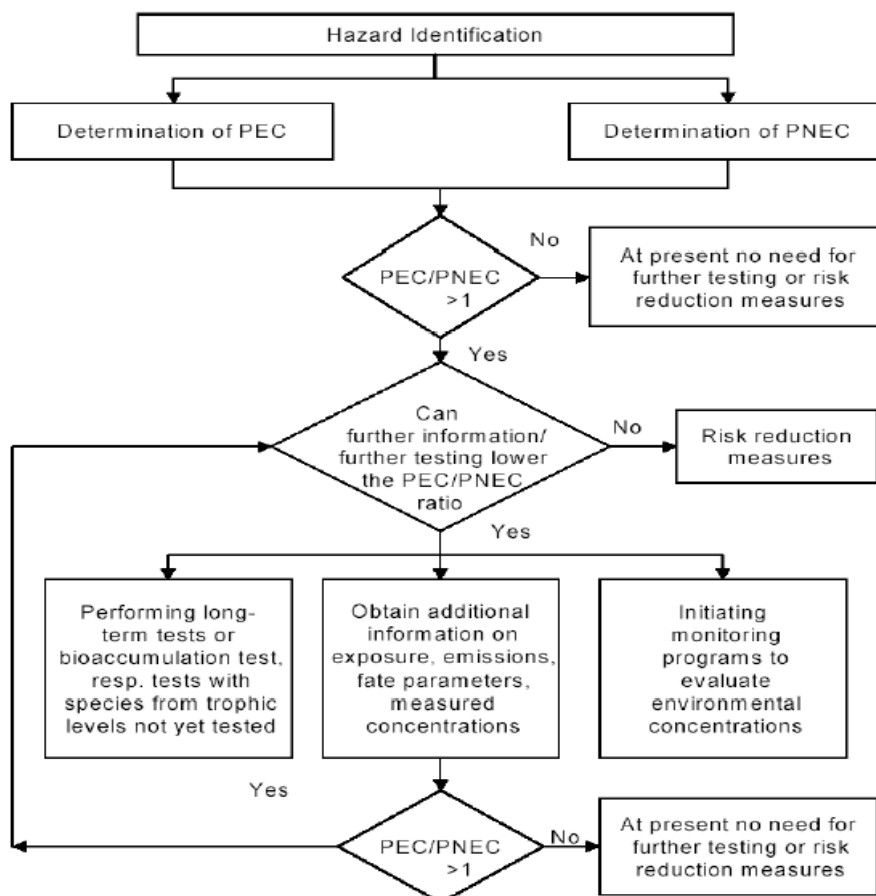


Fig 2.2 Procedimiento general para una evaluación de riesgo ambiental.

La valoración del riesgo de sustancias químicas en la UE está regulada por el Reglamento *REACH: Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals* [20].

En cuanto a la valoración del riesgo las metodologías y criterios de evaluación continúan siendo los mismos que en normativas anteriores; el cambio se centra fundamentalmente en priorizar la caracterización de las sustancias con el mayor potencial de peligro y en disminuir la cantidad de ensayos necesarios con el fin de acelerar el proceso y evitar la experimentación animal innecesaria.

Veamos de forma resumida [30], como se prioriza la evaluación del riesgo en el *REACH*:

<b>Fases de Valoración de Riesgo</b>	<b>Reglamento REACH: criterios generales</b>
<b>Identificación del peligro</b>	Sustancias que se comercializan > 1 Tm
<b>Evaluación de efectos</b>	<p>&gt; 1 Tm    Ensayo a corto plazo en daphnias</p> <p>&gt; 10 Tm    Ensayo a corto plazo en peces y ensayo en algas</p> <p>                    Ensayo de inhibición de la respiración en lodos activos</p> <p>                    Degradación biótica y abiótica</p> <p>                    Ensayo de adsorción/desorción</p> <p>&gt; 100 Tm    Ensayo a largo plazo en daphnias y peces</p> <p>                    Ensayos en la primera fase de vida de los peces, en embriones y alevines y , en crecimiento de juveniles.</p> <p>                    Degradación biótica en aguas, suelos y sedimentos.</p> <p>                    Bioconcentración en peces.</p> <p>                    Ensayos adicionales de adsorción/desorción.</p> <p>                    Ensayo a corto plazo en lombrices de tierra.</p> <p>                    Ensayos en microorganismos terrestres.</p> <p>                    Ensayo a corto plazo en plantas.</p> <p>&gt; 1000 Tm    Ensayos adicionales de degradación biótica y abiótica en aguas, suelos y sedimentos.</p> <p>                    Ensayos a largo plazo en lombrices de tierra.</p> <p>                    Ensayos a largo plazo en invertebrados terrestres.</p> <p>                    Ensayos a largo plazo en plantas.</p> <p>                    Ensayo a largo plazo en organismos del sedimento.</p> <p>                    Ensayos de reproducción en aves.</p>
<b>Estimación de exposición</b>	Sustancias peligrosas, PBT *, VPVB**
<b>Cuantificación del riesgo</b>	Sustancias peligrosas, PBT *, VPVB**

*Tabla 2.1 Fases valoración del riesgo según REACH.*

Cuando la sustancia a evaluar presenta una baja solubilidad ( $S_w < 10 \mu\text{g/L}$ ) baja capacidad para atravesar las membranas biológicas ( $P_m > 800$  ó diámetro molecular  $> 15 \text{ \AA}$ ); es fácilmente degradable; o es poco probable que alcance el medio ambiente se reducen de forma considerable la evaluación de efectos.

Para la clasificación del peligro, se selecciona el grupo más sensible, es decir la CE50 más baja. Si esta CE50 está por debajo de  $1 \text{ mg/L}$  se considera que la sustancia es MUY TOXICA, si está entre  $1$  y  $10 \text{ mg/L}$ , se considera que la sustancia es tóxica, si está entre  $10$  y  $100 \text{ mg/L}$ , se considera peligrosa y si todas las CE50 están por encima de  $100 \text{ mg/L}$  se considera que la sustancia no precisa ser clasificada como peligrosa para el medio acuático.

*(\*) Se considera sustancia persistente cuando: DT50 aguas marinas  $> 60$  días ó DT50 en agua dulce  $> 40$  días ó DT50 sedimentos marinos  $> 180$  días ó DT50 sedimentos agua dulce  $> 120$  días. Bioacumulable si  $BCF > 2000$  y Tóxicas si  $NOEC < 0.01 \text{ mg/L}$ .*

*(\*\*) Muy Persistentes (VP), si DT50 aguas  $> 60$  días ó DT50 sedimentos  $> 180$  días ó DT50 suelos  $> 180$  días. Muy bioacumulable VB si  $BCF > 5000$ .*

### 2.1.2 Otros criterios para evaluación riesgo.

Se presenta la evaluación generalmente seguida por US EPA y tomada también como referencia por las autoridades medioambiente de Australia [32] en el caso de pesticidas y biocidas para establecer un valor **Cociente de riesgo (Q)** entre la concentración medioambiental estimada, *Estimated Environmental Concentration (EEC)* y la más baja concentración que produce efectos, conocida como EC50 ó LC50, los criterios guía para establecer un riesgo serían:

- **$Q > 0,5$**  establece un **riesgo inaceptable**
- **$0,1 \leq Q \leq 0,5$**  el riesgo puede ser permitido pero deber ser mitigado de alguna manera, como restricciones de niveles para algún uso específico y una identificación del peligro originado para ese uso.
- **$Q < 0,1$**  el riesgo es considerado bajo (puede o no puede requerir alguna forma de gestión del riesgo, como es generalmente restricción de niveles).

Para exposiciones crónicas, se considera que el riesgo es aceptable si el valor de *EEC* estimada para exposiciones prolongadas es más bajo que *NOEC* para las especies acuáticas más sensibles a la exposición crónica y puede ser considerada de mayor riesgo si *EEC* crónica excede el valor de *NOEC*. Se hace notar que en este caso los criterios son más restrictivos que los mencionados con anterioridad  $PEC/PNEC > 1$ .

Para la evaluación del riesgo con respecto a organismos acuáticos, las autoridades medioambientales de Australia utilizan, por ejemplo para el biocida: *diuron*, los "endpoints" más sensibles como pueden ser:

- LC50 para peces: 0,71 mg/L
- EC50 para invertebrados: 0,16 mg/L
- EC50 para lenteja de agua: 15 µg/L
- EC50 para algas: 2,4 µg/L

Sin embargo si se dispone de una amplia cantidad de datos, una aproximación alternativa, es usar la distribución de todos los datos toxicológicos y determinar un valor probabilístico de toxicidad. Esta aproximación que emplea todos los datos en lugar de un único *endpoint* asegura la protección de la mayoría de los organismos.

Existe una alternativa a la comparación PEC/PNEC que evalúa directamente los ensayos ecotoxicológicos sobre los lixiviados [31]. Desarrollado por ICI Desowag para el uso de biocidas como preservadores ó conservadores de la madera. Emplea las normas EN 113 y EN 84.

Están disponibles estudios y programas de control sobre biocidas en diversas bahías realizados por las autoridades medioambientales de California cabe citar el proyecto: *DPR's Evaluation of Antifouling Paint Pollution en California, Nan Singhasemanon DPR Environmental Monitoring Branch, 2007*

### **2.1.3 Metodología para evaluación inicial de peligro para el medio ambiente según Reglamento CE Nº 1272/2008.**

Veamos como contempla esta clasificación, previa a una evaluación formal del riesgo para ecosistemas, el *Reglamento CE Nº 1272/2008* relativo a la clasificación de sustancias [21] y concretamente en el aspecto de peligro del biocida en este caso, para el medio ambiente acuático.

Define los siguientes términos:

**Toxicidad acuática aguda**, es la propiedad intrínseca de una sustancia de provocar efectos nocivos en los organismos acuáticos tras una exposición de corta duración.

**Disponibilidad de una sustancia**, indica en qué medida esa sustancia se convierte en una especie soluble o desagregada. Para los metales indica en qué medida la parte de iones metálicos de un compuesto metálico (M<sup>o</sup>) puede separarse del resto del compuesto (molécula).

**Biodisponibilidad (o disponibilidad biológica)**, indica en qué medida una sustancia es absorbida por un organismo y distribuida en una zona del mismo. Depende de las propiedades fisicoquímicas de la sustancia, de la anatomía y la fisiología del organismo, de la farmacocinética y de la vía de exposición. La disponibilidad no es un requisito previo de la biodisponibilidad.

**Bioacumulación**, es el resultado neto de la absorción, transformación y eliminación de una sustancia por un organismo a través de todas las vías de exposición (es decir, aire, agua, sedimento o suelo y alimentación).

**Bioconcentración**, es el resultado neto de la absorción, transformación y eliminación de una sustancia por un organismo debida a la exposición a través del agua.

**Toxicidad acuática crónica**, es la propiedad intrínseca que tiene una sustancia de provocar efectos nocivos en los organismos acuáticos durante exposiciones determinadas en relación con el ciclo de vida del organismo.

**Degradación**, es la descomposición de moléculas orgánicas en moléculas más pequeñas y finalmente en dióxido de carbono, agua y sales.

Los elementos fundamentales de esta clasificación son:

Peligroso para el medio ambiente acuático se desglosa en:

- Peligro agudo para el medio ambiente acuático
- Peligro crónico (a largo plazo) para el medio ambiente acuático

Los elementos básicos de clasificación de los peligros para el medio ambiente acuático son:

- Toxicidad acuática aguda
- Capacidad de bioacumulación o bioacumulación real
- Degradación (biótica o abiótica) de productos químicos orgánicos (Persistencia)
- Toxicidad acuática crónica

La clasificación de sustancias y mezclas en función de sus efectos sobre el medio ambiente exige determinar los peligros que presentan para el medio acuático. El medio ambiente acuático puede considerarse, por una parte, en base a los organismos acuáticos que viven en el agua, y por otra parte, en base al ecosistema acuático del que forman parte. Por esta razón, la base de la identificación del peligro es la toxicidad acuática de la sustancia, aunque esto deberá modificarse teniendo en cuenta la información adicional sobre degradación y bioacumulación.

El núcleo del sistema de clasificación de las sustancias consta de una categoría de toxicidad aguda y tres de toxicidad crónica. Las categorías de clasificación aguda y crónica se aplican independientemente. Los criterios para clasificar una sustancia en la categoría 1 de toxicidad aguda están definidos sólo en base a los datos de toxicidad aguda acuática (CE50 o CL50), mientras que los relativos a la toxicidad crónica combinan dos tipos de información, a saber, datos de toxicidad aguda y datos del comportamiento o destino de la sustancia en el medio ambiente (datos sobre degradabilidad y bioacumulación).

El sistema introduce también una clasificación de tipo «red de seguridad» (la llamada categoría crónica 4) para que se use cuando los datos disponibles no permitan una clasificación con los criterios establecidos, pero susciten, sin embargo, alguna preocupación.

El sistema de clasificación reconoce que el peligro intrínseco principal para organismos acuáticos está representado por la toxicidad tanto aguda como crónica de una sustancia. Se definen categorías separadas de peligro para ambas propiedades que representan una graduación del nivel de peligro identificado.

Normalmente se usará el valor más bajo de toxicidad disponible para definir la categoría o las categorías apropiadas de peligro. Sin embargo, hay circunstancias en las cuales es apropiado sopesar los datos.

El peligro principal de una sustancia «*peligrosa para el medio ambiente acuático*» viene definido por la toxicidad crónica, aunque las sustancias con una toxicidad aguda a niveles de  $C(E)L50 \leq 1 \text{ mg/l}$  también se consideran peligrosas.

Las propiedades intrínsecas de ausencia de degradabilidad rápida o potencial de bioconcentración, en combinación con la toxicidad aguda, pueden usarse para clasificar una sustancia en una categoría de peligro crónico (a largo plazo).

Las sustancias cuya toxicidad aguda sea claramente inferior a 1 mg/l contribuyen a la toxicidad de la mezcla incluso en bajas concentraciones, por lo cual se les asigna un mayor peso en el método sumatorio de los componentes clasificados.

A continuación se muestran los criterios de clasificación y categorización de sustancias como «peligrosas para el medio ambiente acuático», de forma como aparece en normativa.

#### Categorías de clasificación de las sustancias peligrosas para el medio ambiente acuático

Peligro agudo (a corto plazo) para el medio ambiente acuático		
Categoría: Aguda 1	(nota 1)	
96 hr CL <sub>50</sub> (para peces)	≤ 1 mg/l y/o	
48 hr CE <sub>50</sub> (para crustáceos)	≤ 1 mg/l y/o	
72 o 96 hr CER <sub>50</sub> (para algas u otras plantas acuáticas)	≤ 1 mg/l.	(nota 2)
Peligro crónico (a largo plazo) para el medio ambiente acuático		
Categoría: Crónica 1	(nota 1)	
96 hr CL <sub>50</sub> (para peces)	≤ 1 mg/l y/o	
48 hr CE <sub>50</sub> (para crustáceos)	≤ 1 mg/l y/o	
72 o 96 hr CER <sub>50</sub> (para algas u otras plantas acuáticas)	≤ 1 mg/l	(nota 2)
y que la sustancia no sea degradable rápidamente o que el factor de bioconcentración (FBC) determinado por vía experimental ≥ 500 (o, en su defecto, el log K <sub>ow</sub> ≥ 4).		
Categoría: Crónica 2		
96 hr CL <sub>50</sub> (para peces)	> 1 a ≤ 10 mg/l y/o	
48 hr CE <sub>50</sub> (para crustáceos)	> 1 a ≤ 10 mg/l y/o	
72 o 96 hr CER <sub>50</sub> (para algas u otras plantas acuáticas)	> 1 a ≤ 10 mg/l	(nota 2)
y que la sustancia no sea degradable rápidamente o que el factor de bioconcentración (FBC) determinado por vía experimental ≥ 500 (o, en su defecto, el log K <sub>ow</sub> ≥ 4), a menos que las NOECs de toxicidad crónica > 1 mg/l.		

Categoría: Crónica 3		
96 hr CL <sub>50</sub> (para peces)	> 10 a ≤ 100 mg/l y/o	
48 hr CE <sub>50</sub> (para crustáceos)	> 10 a ≤ 100 mg/l y/o	
72 o 96 hr CER <sub>50</sub> (para algas u otras plantas acuáticas)	> 10 a ≤ 100 mg/l	(nota 2)
y que la sustancia no sea degradable rápidamente o que el factor de bioconcentración (FBC) determinado por vía experimental ≥ 500 (o, en su defecto, el log K <sub>ow</sub> ≥ 4), a menos que las NOECs de toxicidad crónica > 1 mg/l.		
Clasificación de tipo «red de seguridad»		
Categoría: Crónica 4		
Casos cuando los datos disponibles no permitan una clasificación con los criterios anteriores pero susciten, sin embargo, alguna preocupación. Figuran aquí, por ejemplo, las sustancias poco solubles para las que no se haya registrado toxicidad aguda en concentraciones inferiores o iguales a su solubilidad en agua (nota 3) y que no sean degradables rápidamente y tengan un FBC determinado por vía experimental ≥ 500 (o, en su defecto, el log K <sub>ow</sub> ≥ 4), que indica un potencial de bioacumulación, se clasificarán en esta categoría, a menos que la información científica demuestre que la clasificación no es necesaria. De esta información formarían parte las NOECs de toxicidad crónica > solubilidad en agua o > 1 mg/l, o datos que indiquen una degradación rápida en el medio ambiente.		

Tabla 2.2 Categorías clasificación sustancias peligrosas Reglamento CE Nº 1272/2008.



En lo que respecta a la toxicidad acuática, la toxicidad acuática aguda se determina normalmente estudiando los resultados de la CL50 en peces tras una exposición de 96 horas, de la CE50 en crustáceos tras una exposición de 48 horas o de la CE50 en algas tras una exposición de 72 o 96 horas. Estas especies abarcan toda una gama de niveles tróficos y taxones y se consideran representativas de todos los organismos acuáticos. También podrán considerarse datos de otras especies tales como *Lemna sp.* si la metodología de los ensayos es adecuada. Los ensayos de inhibición de crecimiento de las plantas acuáticas se consideran normalmente ensayos crónicos pero las CE50 se consideran valores agudos para los propósitos de la clasificación.

Para determinar la toxicidad acuática crónica a efectos de clasificación se aceptarán los datos obtenidos mediante los métodos de ensayo normalizados mencionados en el artículo 8, apartado 3, del Reglamento CE N° 1272/2008, [21] así como mediante otros métodos de ensayo validados y aceptados internacionalmente. Deberán utilizarse las concentraciones sin efectos observados (NOECs) y otras C(E)Lx(s) (por ejemplo CE10) equivalentes.

Para la bioacumulación se plantea que la bioacumulación de sustancias en organismos acuáticos puede entrañar efectos tóxicos a largo plazo incluso cuando la concentración de esas sustancias en el agua sea baja. El potencial de bioacumulación de sustancias orgánicas se determinará normalmente utilizando el coeficiente de reparto octanol/agua expresado como **log K<sub>ow</sub>**. La relación entre el coeficiente de reparto de una sustancia orgánica y su bioconcentración tal, medida por el factor de bioconcentración (FBC) en los peces ha quedado confirmada en muchas publicaciones científicas. Para identificar sólo aquellas sustancias con un potencial real de bioconcentración se usa un valor de corte de **log K<sub>ow</sub> ≥ 4**. Aunque el potencial de bioacumulación puede determinarse a partir del citado coeficiente, su cálculo mediante el FBC proporciona mejores resultados, por lo que éste deberá usarse preferentemente siempre que sea posible. Un FBC en peces ≥ 500 es indicativo del potencial de bioconcentración a efectos de clasificación.

En los estudios de degradabilidad se muestra que las sustancias que se degradan rápidamente pueden eliminarse también con rapidez del medio ambiente. Si bien pueden producir efectos, sobre todo en el caso de un vertido o de un accidente, estos estarán localizados y durarán poco. La ausencia de una degradación rápida en el medio ambiente puede significar que una sustancia en el agua es susceptible de ejercer una acción tóxica a gran escala en el tiempo y el espacio.

Un modo de demostrar una degradación rápida consiste en utilizar ensayos de biodegradación para determinar si una sustancia orgánica es «fácilmente biodegradable». Cuando no se disponga de esos datos, **un cociente DBO<sub>5</sub> (demanda bioquímica de oxígeno en 5 días)/DQO (demanda química de oxígeno) > 0,5** se considerará indicador de **una degradación rápida**. Así, una sustancia que de un resultado positivo en este tipo de ensayos es probable que se biodegrade rápidamente en el medio acuático, con lo que es improbable que sea persistentes.

No obstante, un resultado negativo en los ensayos preliminares no significa necesariamente que la sustancia no se degradará rápidamente en el medio ambiente. También cabe considerar otros datos de degradación rápida en el medio ambiente, que podrán revestir particular importancia si las sustancias inhiben la actividad microbiana a los niveles de concentración usados en los ensayos normalizados. Por esto, se añade un criterio más que permite usar datos para mostrar que una sustancia ha registrado realmente una degradación biótica o abiótica en el medio acuático superior al 70 % en 28 días. De este modo, si la degradación puede demostrarse en condiciones ambientales realistas, la sustancia cumplirá el criterio de «degradabilidad rápida».

Muchos datos de degradación están disponibles en forma de vidas medias de degradación (HL), que también se pueden utilizar en la definición de degradación rápida, siempre que se logre la biodegradación última de la sustancia, es decir, su mineralización completa. La biodegradación primaria no es suficiente para establecer normalmente una degradabilidad rápida a menos que pueda demostrarse que los productos de la degradación no cumplen los criterios de clasificación como peligrosos para el medio ambiente acuático.

Los criterios utilizados reflejan el hecho de que la degradación ambiental puede ser biótica o abiótica. La hidrólisis podrá tomarse en cuenta si sus productos no cumplen los criterios de clasificación como peligrosos para el medio ambiente acuático.

Las sustancias se considerarán degradables rápidamente en el medio ambiente si cumplen uno de los siguientes criterios:

(a) si se alcanzan al menos los siguientes niveles de degradación en los estudios de biodegradación de 28 días:

(i) Ensayos basados en carbono orgánico disuelto: 70 %

(ii) Ensayos basados en la desaparición de oxígeno o en la generación de dióxido de carbono: 60 % del máximo teórico.

Estos niveles de biodegradación deben alcanzarse en un plazo de diez días a partir del comienzo de la degradación, que se determina en el momento en que se ha degradado el 10 % de la sustancia.

(b) si, en los casos en que sólo se dispone de datos de la DBO y la DQO, la razón DBO5/DQO es  $\geq 0,5$

(c) Si se dispone de otra información científica convincente que demuestre que la sustancia puede degradarse (biótica o abióticamente) en el medio acuático en una proporción  $> 70$  % en un período de 28 días.

En el caso de los compuestos inorgánicos y los metales, el concepto de degradabilidad tal como se aplica a los compuestos orgánicos tiene poco o ningún significado. Más bien, la sustancia puede transformarse mediante procesos ambientales normales para aumentar o disminuir la biodisponibilidad de la especie tóxica. Igualmente, los datos sobre bioacumulación deberán tratarse con cautela.

Los metales y los compuestos inorgánicos poco solubles pueden ejercer una toxicidad aguda o crónica sobre el medio ambiente acuático dependiendo de la toxicidad intrínseca de la especie inorgánica biodisponible y de la cantidad de esta especie que puede entrar en disolución, así como de la velocidad a la que ello se produce.

## 2.1.4 CLASIFICACIÓN *CRITERIOS PBT* MEDIO AMBIENTE EN CANADÁ

Consideremos la metodología de evaluación en base a **criterios PBT** que nos presentan las autoridades medioambientales de Canadá [45] [46] [47] [48] contemplado en el **Manual de Orientación para el Marco de Evaluación de Riesgos para las CEPA 1999: Decisiones sobre Planes de Emergencia Ambiental**.

### 2.1.4.1 *Clasificación de Riesgos Ambientales.*

En todo el mundo, las piedras angulares de la mayoría de las evaluaciones de riesgos químicos son la persistencia, bioacumulación y toxicidad, *criterios PBT*. En Canadá, la Política de Manejo de Sustancias Tóxicas (*TSMP*) de la CEPA (*Canada Environmental Protection Agency*) utiliza criterios PBT para determinar cuándo un producto químico orgánico es susceptible de ser considerado para su "*eliminación virtual*" de mercado. La eliminación virtual de una sustancia tóxica liberada al medio ambiente, como resultado de la actividad humana, exige la reducción definitiva de sus emisiones a la concentración mínima que puede medirse con precisión mediante un muestreo de rutina y con los métodos de análisis actuales. Los criterios *TSMP* de eliminación virtual de sustancias se muestran en la tabla

Criterios TSMP de selección de sustancias para la virtual eliminación			
La persistencia (vida media)	Bioacumulación	Toxicidad	Predominantemente antropogénicas
Aire $\geq 2$ días	BAF $\geq 5.000$ o FBC $\geq 5.000$ o log Kow $\geq 5.0$	Tóxicos o CEPA-equivalentes tóxicos de la CEPA	Concentración en el medio ambiente en gran medida como resultado de la actividad humana
Agua $\geq 182$ días			
Suelo $\geq 182$ días			
Sedimentos $\geq 365$ días			

Tabla 2.3 Criterio de manejo de sustancias tóxicas.

#### 2.1.4.2 Las Tablas de Criterios: Risk Evaluation Framework (REF).

REF incorpora los criterios utilizados por la EPA de los EE.UU. para desarrollar su Programa de Gestión de Riesgos (PGR), así como los criterios utilizados por CRAIM [49] para seleccionar los productos químicos para los posibles riesgos para la salud humana desastrosas. Los criterios ambientales que figuran en las tablas han sido seleccionados sobre la base de normativas internacionales al respecto. Sin embargo, en América del Norte cuando se origina divergencia de criterios para un mismo parámetro, se elige para mejorar la armonización los criterios de la US EPA.

Establece las siguientes tablas de criterios en base a *Toxicidad*, *Bioacumulación* y *Persistencia* espacio-temporal en el medio.

#### 2.1.4.3. La toxicidad acuática.

Utiliza datos de toxicidad procedentes de ensayos con algas ó plantas acuáticas, crustáceos y peces y considera equivalentes los datos de toxicidad en agua dulce y marina, aunque muchas sustancias presentan grados de toxicidad distintos para especies de aguas dulces o mar, toma como dato de toxicidad para la clasificación el más sensible independiente del medio.

La toxicidad aguda se determina a partir de peces LC50(96h) , crustáceos EC50(48h) y especies de algas IC50(72h) ó IC50(96h). La puntuación asignada para la toxicidad aguda se recoge en la tabla siguiente [45]

Evaluación de toxicidad aguda para especies acuáticas			
Categoría	Toxicidad acuática (mg / L) *	Puntuación	Los niveles de preocupación ó criterios de disparo de alarmas ambientales
* LC50(96h) o EC50(48h) o IC50(72h) ó IC50(96h)			
Muy Tóxico	$\leq 0,1$	4	en marcha el plan E2
Altamente tóxico	$\geq 0,1$ y $\leq 1$	3	
Moderadamente tóxico	$\geq 1$ a $\leq 10$	2	
Ligeramente tóxico	$\geq 10$ a $\leq 100$	1	
Prácticamente no tóxico	$\geq 100$	0	

Tabla 2.4 Criterios toxicidad para especies acuáticas.

#### 2.1.4.4. Bioacumulación (BCF / BAF / log Kow).

Define la bioacumulación como el proceso en el que un compuesto químico se desplaza del medio circundante (agua, sedimento, suelo ó aire, etc.) al organismo por todas las rutas de exposición posibles ó en la dieta del organismo [47]. La partición octanol-agua coeficiente  $K_{ow}$ , suele presentarse como un logaritmo (log Kow), se considera un sustituto de la *BCF* en el modelo más simple de la bioacumulación. El coeficiente de reparto se determina en laboratorio prescindiendo del empleo de organismos. Es una medida de cómo en función polaridad de la sustancia se reparte entre el agua y el octanol. Las sustancias con coeficientes de partición octanol/agua elevados es probable que se bioacumulan con mayor facilidad en la grasa de los organismos acuáticos. Es preferible usar valores de *BCF* (*Factor de bioconcentración*) y *BAF* (*Factor de bioacumulación*) ya que son medidas más realistas de la bioacumulación que log Kow.

La tabla siguiente muestra los criterios de bioacumulación utilizados en *REF*.

La bioacumulación de los productos biocidas en el medio ambiente			
BCF / BAF	Log Kow	Puntuación	Los niveles de preocupación ó criterios disparo alarmas ambientales
≥ 5000	≥ 5	4	criterios de eliminación
≥ 1000 a <5000	≥ 4 a <5	3	Plan de disparo E2
≥ 500 y <1000	≥ 3 a <4	2	
≥ 50 a <500	≥ 2 a <3	1	
0 a <50	<2	0	

Tabla 2.5 Criterios para bioacumulación.

#### 2.1.4.5. Persistencia.

Las sustancias químicas que se degradan lentamente en el medio ambiente (es decir, son relativamente resistentes a los procesos de biodegradación, hidrólisis y fotólisis) se clasifican como persistentes y representan un potencial importante de problemas ambientales. La persistencia habitualmente se mide como vida media, y representa el tiempo necesario para reducir a la mitad la cantidad de una sustancia por transformación en el medio ambiente. Un compuesto que se libere en el medio ambiente tiene una tendencia a la partición en algún medio ó compartimento (agua, sedimento, suelo, aire) más que en otro. La partición, el transporte y la transformación tienen diferentes valores en cada medio. Es de esperar que las tasas de degradación en el medio predominante donde se ha repartido el compuesto tengan un mayor efecto sobre la persistencia en general que las tasas de degradación en otros medios.

Los criterios de persistencia con la puntuación más elevada están basados en criterios de persistencia y bioacumulación [47]. Con un valor de la persistencia de 60 días en el suelo, en los sedimentos o en el agua se dispara el plan de actuación *Plan E2*. Este criterio es el mismo que los criterios EPA-PBT utilizados en USA para el Inventario de Emisiones Tóxicas (TRI) [50], Evaluación de nuevas sustancias y otros programas de la USEPA.

<b>La persistencia de los productos biocidas en el medio ambiente</b>				
<b>Aire</b>	<b>De agua y suelo</b>	<b>Sedimentos</b>	<b>Puntuación</b>	<b>Los niveles de preocupación ó criterios disparo alarmas ambientales</b>
(*) evidencia de transporte en la atmósfera a regiones remotas como el Ártico				
≥ 2 días	≥ 182 días	≥ 365 días	4	criterios de eliminación
≥ 1 a <2 días	≥ 60 días	≥ 60 días	3	E2 Plan de disparo
≥ 12 horas de <1 día	≥ 30 a <60 días	≥ 30 a <60 días	2	
≥ 6 a <12 horas	≥ 14 a <30 días	≥ 14 a <30 días	1	
<6 horas	<14 días	<14 días	0	

Tabla 2.6 Criterios para la persistencia del tóxico.

## 2.1.5 CLASIFICACION *CRITERIOS PBT* MEDIO AMBIENTE EN NUEVA ZELANDA.

Las autoridades medioambientales de Nueva Zelanda, emplean los criterios PBT para realizar el perfil de peligro para el medio ambiente de una sustancia genérica [51]. El índice de puntuación de peligro medioambiental de forma cualitativa para una sustancia química se establece como H= alto (4 puntos), M= moderado (2 puntos), L= bajo (1 punto). Multiplicando los valores de puntuación individuales PBT se obtiene *Hazard Index* (índice peligrosidad); por ejemplo para una sustancia "X",  $HI = 4 \times 2 \times 1 = 8$ .

Tabla clasificatoria:

Qualitative environmental hazard rating		8	Reason for ranking
H=4	Persistence	H	High: degradation half-life six months or more.
		M	Moderate: degradation half-life one week to six months.
		L	Low: degradation half-life less than one week.
M=2	Bioaccumulation potential	H	High: $\log K_{OW} = 4.2-7.5$ (or $BCF > 1000$ ).
		M	Moderate: $\log K_{OW} = 3.3-4.2$ (or $BCF 100-1000$ ).
		L	Low: $\log K_{OW} < 3.3$ or $\log K_{OW} > 7.5$ (or $BCF < 100$ ).
L=1	Toxicity/adverse effect potential	H	High: actual or estimated acute or chronic $EC_{50} < 1$ mg/L.
		M	Moderate: actual or estimated acute or chronic $EC_{50}$ of 1-100 mg/L.
		L	Low: actual or estimated acute or chronic $EC_{50} > 100$ mg/L.

Tabla 2.7 Criterios clasificación sustancias peligrosas medio ambiente Nueva Zelanda

Se propone un sistema de comparación relativo de peligro entre distintas sustancias, en el cual la puntuación de 1 es bajo, puntuación 2 es moderado y puntuación 4 es elevado. Como se ve en el caso de una sustancia "X", una alta persistencia (P), una moderada bioacumulación (B) y una baja toxicidad (T) nos proporciona un "PBT hazard index" de valor 8. Según esta clasificación, el valor mínimo de PBT que se puede obtener es 1 ( $1 \times 1 \times 1$ ) y el máximo valor es 64 ( $4 \times 4 \times 4$ ). Los contaminantes orgánicos persistentes (POPs) como el DDT representan el peor caso, con persistencia elevada, bioacumulación elevada y toxicidad elevada, *index* PBT=64.

En la tabla siguiente se muestra el caso supuesto extremo:

Perfil de peligrosidad ambiental de contaminantes orgánicos persistente como PCBs, DDT, PAHs, PCDD/PCDF, caracterizados como de alta persistencia, alta bioacumulación y alta toxicidad aguda.




Qualitative environmental hazard rating 64		Reason for ranking
	Persistence	Slow degradation for PCBs, OCs, PCDDs/PCDFs, PAHs (biodegradation half-lives >6 months).
	Bioaccumulation potential	High hydrophobicity (log K <sub>OW</sub> >4.2).
	Toxicity/adverse effect potential	High baseline toxicity (EC <sub>50</sub> <1 mg/L). Furthermore, neurotoxicity (OCs), phototoxicity (PAHs), carcinogenicity (PAHs, PCDDs) and oestrogenicity (PCBs, DDT, HCH etc.).

Tabla 2.8 Caso extremo de valoración de riesgo medio ambiente Nueva Zelanda.

La mayor parte de las evaluaciones de sustancias; *Chemicals of potential environmental hazard concern* (CPECs) tienden a realizar una clasificación intermedia con escala PBT. Es necesario indicar que se trata de una evaluación cualitativa y no reemplaza un estudio exhaustivo o detallado de análisis de riesgo específico para el compuesto que por supuesto necesitaría determinar la exposición ambiental al compuesto ó dosis.

#### 2.1.5.1. Persistencia.

En la convención de la UNEP [52] del año 2001 en Estocolmo, ratificada por Nueva Zelanda en 2004 e implementada en 2006, restringe el término " Contaminantes Orgánicos Persistentes" (POPs) a las sustancias orgánicas en las que se haya demostrado una combinación de las siguientes cuatro propiedades características:

- Fuertemente resistentes a la degradación
- Tengan una fuerte tendencia a bioacumularse
- Experimenten amplia capacidad para traspasar fronteras entre países.
- Puedan causar efectos adversos en los seres humanos y en el ecosistema

Hasta el presente UNEP [52] tiene contempladas una lista de POPs de 12 familias de sustancias: *aldrin, chlordane, DDT, dieldrin, endrin, heptachlor, mirex, hexachlorobenzene (HCB), toxaphene (670 substances), polychlorinated biphenyls (PCBs. 209 congeners), polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs = "dioxins", 75 congeners), y polychlorinated dibenzofurans (PCDFs = "furans", 135 congeners).*



Una definición general de persistencia [51] sería: una sustancia resiste significativamente a la degradación o transformación (p.e. 50% de su concentración inicial = una semi-vida de degradación) por periodos significativamente mayores que el tiempo de residencia medio en sistemas de almacenamiento de agua de tormentas ó plantas de tratamiento de aguas residuales, periodos de tiempo en general, no superiores a una semana. Por simplicidad se eligen tres rangos para clasificar la persistencia de una sustancia: Bajo ó no persistente vida media menor de una semana , moderadamente persistente de 1 semana a 6 meses y altamente persistente periodo degradación de 6 meses ó más.

#### **2.1.5.2. Bioacumulación.**

Para que un compuesto químico pueda producir efectos biológicos medibles [51] es necesario que esté presente en una forma biodisponible. Esto, en muchos casos, requiere la incorporación dentro de los tejidos. La bioacumulación de un compuesto químico se mide habitualmente con el factor *BCF*, cuando la mayor parte es absorbido desde el agua. Cuando la absorción se produce en gran parte desde la biota del sedimento el factor de acumulación se conoce como *BSAF*. El factor de bioacumulación se define como la relación de la concentración del biocida en los tejidos de los organismos ( $C_{\text{tejidos}}$ ) y la concentración del biocida en el agua ( $C_w$ ),

$$BCF = C_{\text{tejidos}}/C_w$$

Se demuestra que mientras la bioacumulación es un buen indicador de la biodisponibilidad, esta no es un prerrequisito. Además un compuesto químico puede ser biodisponible sin mostrar evidencias de bioacumulación si éste es rápidamente metabolizado dentro del cuerpo del organismo. El significado toxicológico de la bioacumulación es que las sustancias que se bioacumulan en tejidos tienden a estar más cerca del sitio de mayor potencial tóxico. La bioacumulación incrementa el tiempo de exposición (tiempo de contacto) del organismo con el producto químico, es decir incrementa la dosis experimental e incrementa la posibilidad de que ocurran efectos adversos. Para compuestos orgánicos se observa normalmente más altos factores de bioacumulación [51] para aquellos con más alta afinidad por tejidos grasos. Se evalúa con *log Kow* también llamado *log P*, describe la proporción de la distribución del compuesto entre una fase hidrofóbica y una fase hidrofílica.

Se ha observado que compuestos con alto valor de *log Kow* presentan también valores elevados de *BCFs* y *BSAFs* [51]. De hecho, evidencias empíricas muestran que sustancias que presentan significativos valores de bioacumulación tienen valores de *log Kow* por encima de 4,2 (correspondiendo a *BCFs*>1000), basado en un contenido medio de lípido en el organismo de aprox. 5%. Esta tendencia se aplica hasta un punto de corte de *log Kow* de aprox. 7,5 [53] más allá los compuestos químicos tienden a ser demasiado grandes para pasar a través de las membranas biológicas o son tan hidrofóbicos que apenas se disuelven en agua.

El valor de log K<sub>ow</sub> tiene además utilidad en evaluación de riesgo ecológico ya que los compuestos químicos hidrofóbicos tienden a ser más tóxicos que los menos hidrofóbicos. De este modo se manifiesta que existe una relación directa entre *log K<sub>ow</sub>* y *toxicidad*.

Hasta ahora, la relación ha demostrado ser válida para aprox. 156 compuestos químicos y 33 especies, que incluyen peces, anfibios, artrópodos, moluscos, poliquetos, celenterados y protozoos hasta valores de log K<sub>ow</sub> de aprox. 5,3. La *US EPA* en su *New Chemical Program (NCP)* en *Toxic Chemical Control Act (TSCA)* requiere tres niveles de ensayos de ecotoxicidad para los nuevos productos químicos que tengan un log K<sub>ow</sub>>4,2 (BCF>1000) y una degradación (transformación) con vida media de más de 60 días. En función de esto se propone la siguiente clasificación en cuanto a bioacumulación:

- Baja capacidad de bioacumulación: sustancias con log K<sub>ow</sub><3,3 (BCF < 100) ó log K<sub>ow</sub> >7,5
- Moderada capacidad de bioacumulación: sustancias con log K<sub>ow</sub> = 3,3 a 4,2 (ó BCF de 100-1000).
- Elevada capacidad de bioacumulación: log K<sub>ow</sub>= 4,2 a 7,5 (o BCF >1000).

#### **2.1.5.3. Toxicidad y efectos biológicos adversos.**

El último criterio para determinar si un producto químico es peligroso es ver si causa efectos biológicos adversos relevantes en el medio ambiente y a escalas de tiempo biologicamente pertinentes [51]. Los efectos adversos pueden manifestarse como una toxicidad directa (*p.e.* incremento mortalidad) ó como cambios sub-letales en procesos normales de la vida del organismo ó ecológicas. Esto debe ocurrir dentro de una escala de tiempos, a corto plazo (aguda, *p.e.* 96 horas) o respuestas crónicas (*p.e.* varias semanas ó más).

La toxicidad es fuertemente dependiente de la estructura química, especiación (densidad de carga) y tamaño (peso molecular) que condiciona la absorción a través de la membrana celular. La mayoría de las sustancias tóxicas suelen tener pesos moleculares más bajos de 1000 uma, con la excepción de biomoléculas como proteínas, o compuestos químicos que se asemejen a hormonas. Los valores de toxicidad se pueden determinar empíricamente usando ensayos de toxicidad estandarizados (*p.e.* ensayos dosis-respuesta para determinar EC<sub>50</sub>, ó concentración efectiva que causa un efecto adverso observable en el 50% de la población de ensayo).

De forma alternativa, la toxicidad puede ser estimada empleando relaciones cuantitativas actividad-estructura (QSARs), que parten de propiedades físico-químicas relevantes de un compuesto para predecir su toxicidad [54]. Diversos estudios han confirmado la buena concordancia entre los valores predichos por QSAR y las medidas experimentales de toxicidad. Por esto QSAR es aceptado en la práctica para estimar la toxicidad de nuevos productos químicos. El software ECOSAR [55] estima la toxicidad para peces, invertebrados y algas empleando los parámetros log K<sub>ow</sub>, peso molecular, densidad de carga y estructura química.

Los contaminantes clásicos de alta prioridad como pesticidas organoclorados, PCBs y PAHs tienen valores de Kow entre 3,5 a 7,5 y presentan toxicidades agudas para invertebrados acuáticos a concentraciones mucho más bajas de 1µmol/L (EPA ECOTOX database).

Este modo no específico de actuación se llama "*toxicidad de fondo*" ó *toxicidad base* ó "*narcosis-polar*". Sin embargo, algunos compuestos químicos pueden tener más de una manera de acción tóxica y pueden ejercer efectos sub-letales adversos en concentraciones en medio ambiente mucho más bajas que LC50. Es el caso de los disruptores endocrinos, por ejemplo algunos biocidas de recubrimientos AF. Para tener en cuenta los compuestos bioactivos que están presentes en el medio ambiente en concentraciones sub-letales se presenta la siguiente clasificación de toxicología para organismos acuáticos:

- Baja toxicidad/ posibilidad de efectos adversos. Sustancias con toxicidad aguda ó crónica actual ó estimada EC50>100 mg/L.
- Moderada toxicidad/ posibilidad de efectos adversos. Sustancias con toxicidad aguda ó crónica actual ó estimada EC50 entre 1 mg/L y 100 mg/L.
- Alta toxicidad/efectos adversos. Sustancias con toxicidad aguda ó crónica actual ó estimada EC50 < 1 mg/L.

Un efecto biológico adverso para alguno de los biocidas estudiados de tipo crónico es el efecto disruptor endocrino. Los compuestos químicos con efecto disruptor endocrino (EDCs), se conocen desde hace años, pero solo recientemente han suscitado el interés mundial debido al aumento de productos industriales que tienen efecto disruptor endocrino en poblaciones de animales y humanos [51].

Los compuestos químicos disruptores-endocrinos poseen una estructura que más o menos se parece a las hormonas naturales y de este modo permite unirse a los correspondientes receptores hormonales celulares (p.e. estrógenos, progesterona y andrógenos receptores) lo cual produce un efecto adverso en la regulación endocrina posibilitando la feminización, masculinización ó perturbación del crecimiento. Conocidas sustancias estrogénicas (xenoestrógenos) son pesticidas organoclorados, tributil estaño, plastificantes, etc.

## 2.1.6 OTROS ÍNDICES DE RIESGO DE BIOCIDAS EN SISTEMAS ACUATICOS.

Los índices de riesgo como ya se ha comentado son útiles para establecer prioridades de monitoreo e investigación. Para las aguas superficiales se puede establecer un índice de riesgo global ó generalizado basado en los principios de peligrosidad del biocida (criterios PBT), cuantía liberada al medio marino (índice lixiviación) y distribución en los compartimentos ambientales, a partir de los siguientes parámetros [56]:

- *Distribución ambiental*
- *Toxicidad acuática*
- *Persistencia*
- *Bioacumulación*
- *Grado de lixiviación ó liberación*

Principio en que se basan:

*Fugacidad (f)*: tendencia de una sustancia química a escapar desde una fase a otra. Se mide en unidades de presión (Pa). Puede interpretarse en términos de difusión de masa. El compuesto difunde desde una fase con alta fugacidad a una de baja fugacidad. También se define la capacidad ambiental de cada compartimento (Z) a partir de la cual se puede calcular la concentración esperada en el compartimento considerado, después de que una cantidad es emitida al ambiente:

$$C = f \cdot Z$$

El equilibrio se alcanza cuando se igualan las fugacidades en todos los compartimentos, es decir cuando:

$$f_1=f_2=f_3=f_n$$

Se considera un modelo con un volumen de control, un paralelepípedo para el caso, donde definimos los elementos fundamentales del biofouling (sustrato más película protectora frente a agentes externos y organismos acuáticos) y los diversos compartimentos del ecosistema considerado, en este caso marino en entorno costero o puerto y aguas pelágicas.

En el siguiente dibujo se muestran los diversos actores y compartimentaciones ambientales:

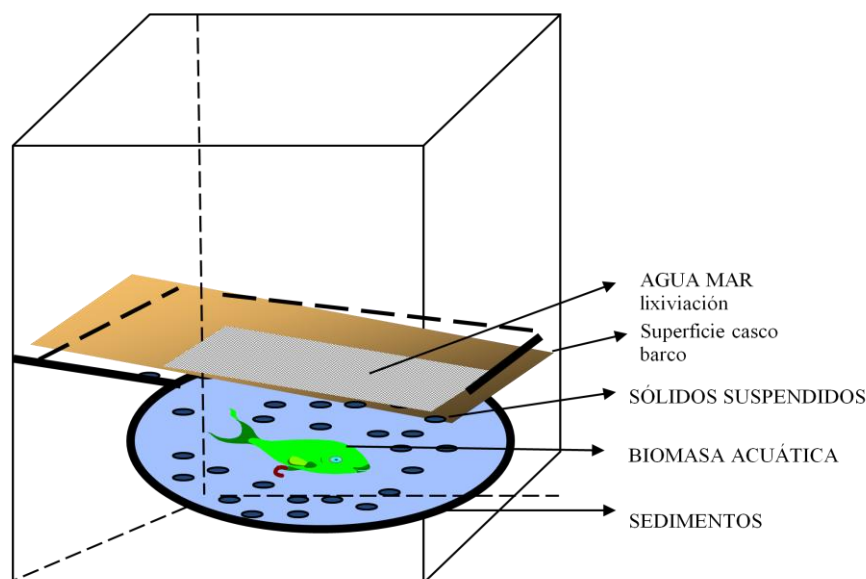


Fig 2.3 Modelo compartimentos ambientales para este escenario marino.

Prototipo de un índice de riesgo aplicable a este estudio:

$$\text{Índice de riesgo} = (A + B) \cdot (C^{-1}) \cdot (D + E) \cdot F$$

Donde::

A= Concentración media total en agua de mar ( $\mu\text{g/L}$ )

B= Concentración media en sedimentos ( $\mu\text{g/g}$  sedimento seco)

C= Toxicidad acuática aguda [ $\text{EC}_{50}$  (48h) *Daphnia magna*] en  $\mu\text{g/L}$

D= Persistencia en el medio acuático (días)

E= Bioacumulación ( $\text{Log Kow}$ )

F= Índice de lixiviación ó liberación del biocida para el recubrimiento AF en  $\mu\text{g/cm}^2/\text{día}$

En este modelo no solo se tendrían en cuenta los datos PBT del biocida, sino también su índice de lixiviación al medio desde el recubrimiento AF y su distribución en los dos compartimentos ambientales principales para el supuesto en estudio por lo que se deberá disponer de datos de monitoreo ó simulación de destino y efectos.

## 2.2. Metodología aplicada a la evaluación de riesgos para ecosistemas por relación Exposición/Efecto (PEC/PNEC).

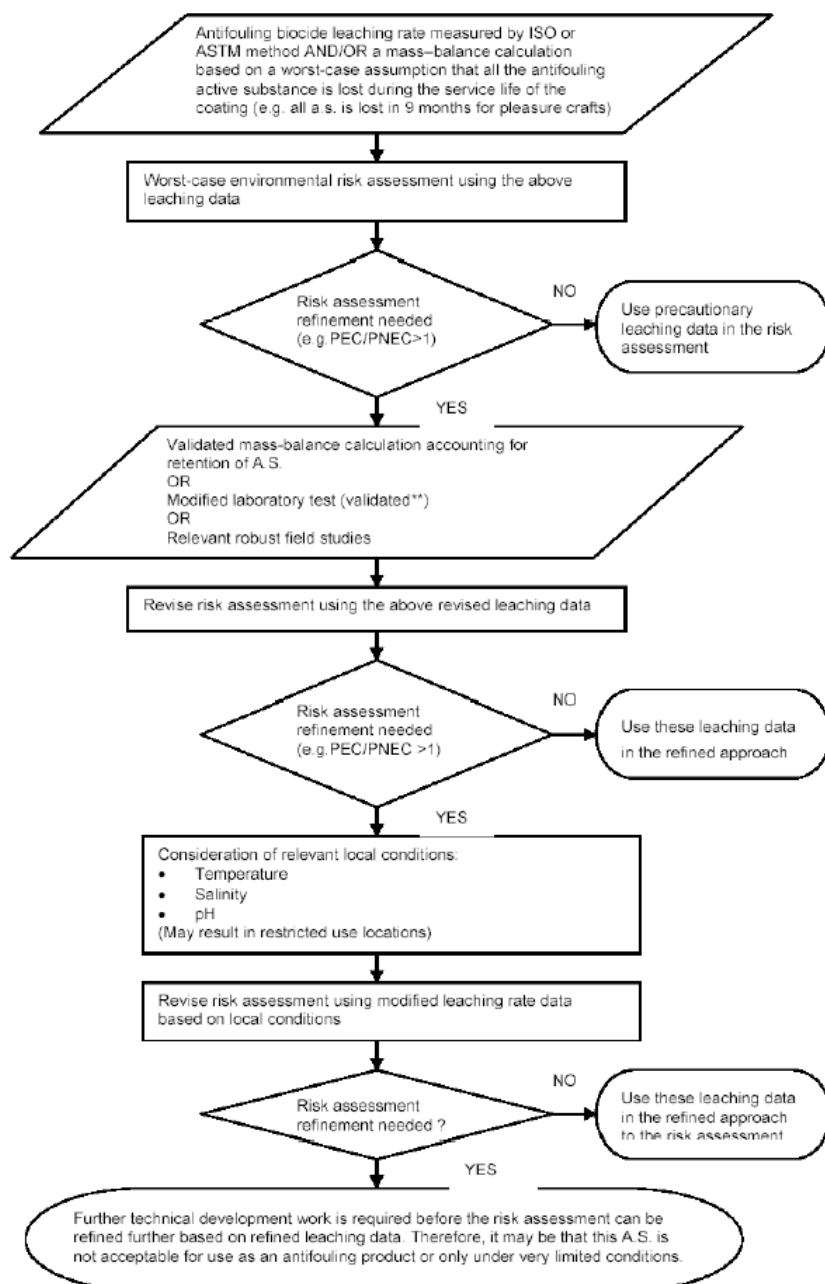


Fig 2.4 Diagrama de flujo para evaluación de riesgo de biocidas.

### 2.2.1 Determinación de PNEC.

En esencia para valorar el riesgo de una sustancia para un ecosistema nos vamos a valer de un principio general [30] que es *"comparar el peligro potencial con el nivel de exposición esperado en el medio"*. Esto nos va a permitir estimar la probabilidad de que ocurran efectos adversos, es decir, de que una sustancia peligrosa para el medio supere una concentración umbral que origina daños en los organismos del medio.

**Evaluación de los efectos** o cálculo de la concentración prevista sin efecto, conocida como **PNEC** (*Predicted No-Effect Concentration*). Requiere establecer una concentración umbral sin efecto para diferentes grupos de organismos o receptores, representativos del medio, previamente seleccionados.

La rama de la ciencia que estudia esto es la *Ecotoxicología: es la ciencia que estudia los efectos tóxicos de sustancias químicas y agentes físicos sobre los organismos vivos, especialmente sobre poblaciones y comunidades dentro de ecosistemas definidos. Incluye el estudio de los caminos de transferencia de estos agentes y sus interacciones con el ambiente.*

Tiene en cuenta la introducción del tóxico en el medio, focaliza su atención sobre toda la biota (estructura y función del ecosistema), considera los procesos de transformación, degradación, secuestación, redistribución, bioacumulación, bioamplificación, determina una concentración CL(concentración letal) , CE (concentración que produce un efecto) - tiempo / porcentaje de población afectada. Los efectos que observa pueden ser agudos (corto tiempo de exposición: horas, días) y crónico, subcrónico (exposición durante semanas, meses) se cuantifica con NOEC (concentración máxima de ensayo que no produce efecto)y que se sitúa por debajo de la LOEC (concentración más baja de ensayo que produce efectos. En la actualidad existe una tendencia generalizada a sustituir la NOEC por la CE10 (concentración que produce algún tipo de alteración en el 10% de los individuos de ensayo), cuya precisión se considera más exacta dado que corresponde a una interpolación en una curva concentración/efecto conocida y no a una concentración experimental.

Los efectos observados a corto plazo en organismos suelen ser inmovilidad, mortalidad, inhibición crecimiento; a largo plazo suelen ser alteración en el crecimiento, alteraciones reproductivas, cambios metabólicos, en el comportamiento, etc.

### 2.2.1.1 Ensayos de toxicidad aguda.

- Peces: mortalidad, p.e. *Oryzias latipes* (Medaka), pez cebra, *Oncorhynchus mykiss* ó *Salmo gairdneri* (trucha arco iris).
- Invertebrados: inmovilidad p.e. *Daphnia magna*, camarones, *Artemia*
- Microalgas: crecimiento p.e. *Chlorella vulgaris*, *selenastrum capricornutum*, *scenedesmus subspicatus*
- Índices: CL50 - CE50 - tiempo (72 horas para inhibición del crecimiento de algas, 48 horas para evaluación inmovilidad en toxicidad aguda en *Daphnia magna* ó *D.pulex* ó *Ceriodaphnia dubia* y 96 horas para evaluación letalidad en toxicidad aguda en peces.
- Ensayo independiente del tiempo (TI) (CL50 - CE50 incipiente)

### 2.2.1.2 Criterios para la seleccion del organismo de prueba.

Entre las características principales que debe cumplir el organismo de ensayo podemos citar:

- Amplio rango de sensibilidad (batería de ensayos con distintos organismos)
- Sensibilidad constante de la población utilizada
- Alta disponibilidad y abundancia (amplia distribución geográfica)
- Estabilidad genética y uniformidad de las poblaciones usadas en los ensayos
- Organismos autóctonos o representativos del ecosistema que se evalúa
- Conocimiento de su biología, fisiología y hábitos nutricionales
- Preferencia por especies de importancia recreacional, comercial o ecológica
- Disponibilidad de ejemplares a lo largo de todo el año
- Sencillo mantenimiento y cultivo en condiciones de laboratorio
- Preferencia por especies de tamaño reducido para facilitar la obtención de gran número de datos.

Existe un limitado número de especies “estandar”:

- algas fitoplanctónicas
- crustáceos: *Daphnia*, camarones, *Artemia*
- peces
- rotíferos
- anfípodos

En ensayos de campo pueden utilizarse especies no estandarizadas.



La siguiente gráfica representa un **ensayo probit** típico para peces:

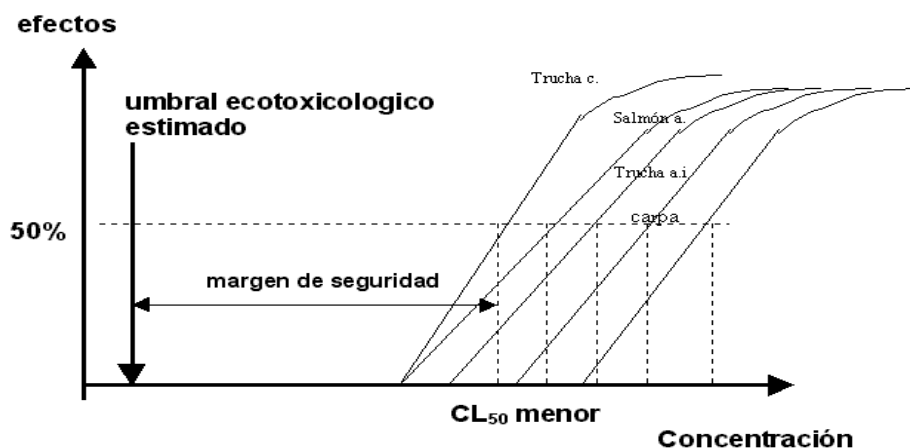


Fig 2.5 Gráfico ensayo ecotoxicológico en peces.

### 2.2.1.3 Cálculo de la PNEC (*Predicted No-Effect Concentration*).

Para el medio ambiental en que se desarrolla este trabajo se seleccionan organismos acuáticos o del sedimento. Se selecciona el dato de toxicidad más sensible. A este dato de toxicidad se le aplica un Factor de Seguridad o Factor de Valoración (FV) tabulado, de forma que se asegura la protección de otros organismos más sensibles o frente a otros efectos no considerados en los ensayos de toxicidad [30].

El cálculo de PNEC se realiza de acuerdo a la siguiente razón:

$$\text{PNEC} = \text{Dato Toxicidad más Sensible} / \text{Factor de Valoración}$$

Para la evaluación de los efectos en organismos acuáticos se utilizan como mínimo tres bioensayos a corto plazo en organismos acuáticos (peces, *daphnias* y algas) de cada uno de los cuales se obtiene una CE50. Adicionalmente pueden aportarse datos de ensayos de toxicidad a largo plazo (peces y *daphnias*) de los que se obtiene una NOEC, e incluso datos de ensayos multiespecíficos (microcosmos, mesocosmos, ensayos de campo) [30].

Los criterios empleados en la valoración de los efectos como se ha comentado, se basan en la selección del dato más sensible de toxicidad, al cual se le aplica el factor de valoración. Consecuentemente a medida que aumenta la información toxicológica disponible, este factor disminuye de valor.

En la siguiente tabla se presentan los datos de toxicidad disponibles y el factor de valoración que le corresponde [30]:

<b>Datos ecotoxicológicos disponibles</b>	<b>Factor de Valoración</b>
Al menos un dato de toxicidad a corto plazo (CE50) en cada uno de los tres niveles tróficos (peces, daphnia y algas)	1000 <sup>(a)</sup>
Un dato de toxicidad a largo plazo (NOEC) , en peces o daphnias	100 <sup>(b) (c)</sup>
Dos datos de toxicidad a largo plazo (NOEC) en dos especies representativas de dos niveles tróficos diferentes (peces y/o daphnias y/o algas)	50 <sup>(d)</sup>
Datos de toxicidad a largo plazo (NOEC) en al menos tres especies (normalmente peces, daphnias y algas) representativas de tres niveles tróficos diferentes.	10 <sup>(e)</sup>
Métodos de distribución probabilística con todos los datos de toxicidad disponibles.	5-1 justificación caso por caso
Datos de campo o de mesocosmos.	Decisión caso por caso

*Tabla 2.9 Factores de valoración en función de la información ecotoxicológica.*

- (a) Para sustancias que poseen una liberación intermitente en el medio, puede disminuirse el FV a 100 siempre que exista una justificación basada en la información y evidencias disponibles.
- (b) El FV de 100 sólo puede ser utilizado cuando el dato de toxicidad a largo plazo (NOEC) disponible corresponde al nivel trófico con el dato de toxicidad a corto plazo (CE50) más bajo.
- (c) El FV de 100 se aplica a la menor de dos NOEC que cubran diferentes niveles tróficos aunque ninguna de ellas pertenezca al nivel trófico con el dato de toxicidad a corto plazo (CE50) más bajo.
- (d) El FV de 50 se aplica a la menor de las dos NOEC pertenecientes a dos niveles tróficos diferentes cuando la NOEC pertenece al nivel trófico que mostraba la CE50 más baja.
- (e) El FV de 10 solo será aplicado cuando exista un dato de toxicidad a largo plazo NOEC para tres especies pertenecientes a tres niveles tróficos diferentes. Este factor de 10 no puede disminuirse empleando datos de laboratorio.

La valoración del riesgo para productos biocidas en pinturas AF se basa en los mismos fundamentos, metodologías y criterios descritos anteriormente. Para la evaluación del efecto se determina PNEC, generalmente a través de un dato de ensayo ecotoxicológico a corto plazo que puede ser EC50 ó LC50, se suele tomar el dato de toxicidad más sensible, en este caso para el medio acuático y se pondera dividiéndole por un Factor de Valoración (FV) que es variable en función de la información toxicológica disponible para distintos organismos ensayados. También se puede realizar la valoración del riesgo a través de datos de toxicidad a largo plazo ó toxicidad crónica; aunque para este caso la información toxicológica disponible no es tan abundante como en la situación anterior.

El dato ecotoxicológico del que se parte es el valor NOEC que corresponde a la concentración máxima de ensayo que no produce efecto en el organismo y condiciones ensayadas de acuerdo a un protocolo y que inferior a otro valor llamado LOEC ó concentración más baja del ensayo que produce alteraciones medibles en el organismo ensayado. La valoración de riesgo se realiza en los siguientes grupos taxonómicos: aves, otros vertebrados terrestres (mamíferos), peces, crustáceos, algas, especies del sedimento, plantas acuáticas, artrópodos, abejas, lombrices de tierra y microorganismos. En este supuesto como valor de PNEC, podríamos tomar el valor NOEC como indicador del efecto a largo plazo.

Las bases de datos principales consultadas para EC50 ó PNEC han sido:

- IUCLID (UE) International Uniform Chemical Information Database
- NLM – HSDB (USA) National Library of Medicine
- EXTOKNET (USA) Extension Toxicology Network
- PAN (Pesticide Action Network) Chemical Toxicity Studies on Aquatic Organism. (origen US EPA)
- OTRAS FUENTES (*Dow Chemical, ICI Paints ships*, diversas publicaciones científicas, *Eau de la France, CNRS*, etc.)

### 2.2.2. MODELOS IDÓNEOS PARA TRANSPORTE Y DISTRIBUCIÓN MEDIOAMBIENTAL DE BIOCIDAS.

Evaluación de la exposición o cálculo de las concentraciones de las sustancias en el medio ambiente (agua, materia en suspensión, sedimentos) conocida con el nombre de PEC (*Predictive Environmental Concentration*) [30]. Conlleva la cuantificación de la sustancia, en este caso el biocida, en los distintos compartimentos del medio en estudio a la/s que están expuestos los receptores biológicos.

Consideremos brevemente los modelos matemáticos de simulación del transporte y la distribución del compuesto en el medio, escenarios posibles, metodologías y la obtención de PECs mediante simuladores en escenarios estándar.

Durante la última década se han desarrollado una gran cantidad de modelos para determinar el destino medioambiental de contaminantes. Modelos sencillos de estado estacionario genéricos, usados para estudios prospectivos hasta modelos hidrodinámicos y alta complejidad del destino del contaminante de carácter dinámico que proporcionan simulaciones más realistas.

Los modelos existentes de destino ambiental [57] para contaminantes pueden clasificarse según:

- Naturaleza del compuesto químico (neutro, polar, super-lipofílico).
- Número y naturaleza de los compartimentos que deben ser considerados (un compartimento frente a modelo multimedia).
- Tipo de partición, transporte y transformación de los procesos que van a ser incluidos.
- Capacidad para considerar la especiación físico-química de los compuestos.
- Capacidad para permitir ver la co-variación de parámetros en función de la variación de condiciones ambientales (p.e. pH, temperatura, salinidad ó constantes de partición).
- Modelos genéricos frente a región o modelos para compuestos específicos.
- Resolución espacial (modelos en 1,2 y 3D).
- Resolución temporal (estado estacionario frente a modelos dinámicos).
- Capacidad para enlazar con modelos hidrodinámicos ó biológicos.

Modelos que pueden considerarse aplicables para determinación de PEC de compuestos *antifouling* en ambientes marinos [57]:

- **MAMPEC** (*Marine Antifoulant Model to Predict Environmental Concentration*)
- **REMA** (*Regulatory Environmental Modelling of Antifoulants*)
- ECOS 2.1.4, Plymouth Marine Laboratories. Test version of ECOS 3 available in 1st half of 1998.
- Exposure Analysis Modeling System-EXAMS II, version 2.96 (*US-EPA*).
- Modelo basado en fugacidad EQC-Model, Level I, II and III (Equilibrium Criterion Model) of the Environmental Modelling Centre, Trent University (Canada).
- **QWASI**, modelo basado en fugacidad.
- TOXFATE 3.6, National Water Research Institute, Canada Centre for Inland Waters.
- **EUSES** 1.00, JRC, Environment Institute - European Chemicals Bureau (ECB, 1997).
- Danish Chemical Fate Model, fugacity-based level III.
- Antifouling Box Models: Johnson-Luttik model , Baur-Jacobson model.
- **DELWAQ** 1994, multi dimensional chemical fate / water quality model (*Delft Hydraulics*).
- CHARON, model for water chemistry and speciation.
- CHARM, hazard assessment and risk management model (TNO).

Modelos evaluados como apropiados para predecir concentraciones en medio ambiente de compuestos *antifouling* [57].

Programa	Autores, Corporación	Instituto,	Disponibilidad	Operatividad
ECOS 2.1.4	Plymouth Marine Laboratories (U.K.)		+	+
EXAMS II-2.96	US-EPA, CLEAM, AthensCA (USA)		+	-
DELWAQ/CHARON	WLI Delft (Netherlands)		+	+
EQC	EMC Trent Univ. (Canadá)		+	+
Luttik-Johnson	RIVM (Netherlands)		+	+
Jacobson-Bauer	Rohm & Haas (US, France)		+	+
MAMPEC 2.0	WLI Delft (Netherlands)		+	+
TOXFATE 3.6	CCIW-NWRC (Canadá)		-	-
Dan.Chem.FateModel	IESE, NERI (Denmark)		-	-
EUSES 1.00	ECB (Italy)		+	+
QWASI	Universidad Toronto (Canadá)		-	-
CHARM	TNO (Netherlands)		-	+

Tabla 2.10 Modelos idóneos para predecir AF.

La valoración de la exposición es una estimación de la concentración que va a alcanzar la sustancia en el medio ambiente, para el caso agua y sedimento fundamentalmente, se conoce como PEC o Concentración Esperada en el Medio.

La PEC se calcula mediante una serie de modelos que consideran propiedades físico-químicas y medioambientales de la sustancia, las características del recinto medioambiental a donde irá a parar y los focos de emisión. Como regla general es conveniente considerar siempre "el peor caso posible" para cada estimación [30].

Entre las principales propiedades de la sustancia, necesarias para el cálculo de la PEC cabe destacar:

- Hidrólisis o tasa de degradación media en agua función del pH (DT50), en condiciones de laboratorio.
- Fotólisis en agua o tasa de degradación media por acción fotolítica (DT50) en condiciones de laboratorio.
- Degradación aerobia en aguas o tasa de degradación media por acción biológica (organismos aerobios) (DT50) en condiciones de laboratorio.
- Degradación aerobia en sedimentos o tasa de degradación media por acción biológica (organismos aerobios) (DT50) en condiciones de laboratorio.
- Degradación anaerobia en aguas o tasa de degradación media por acción biológica (organismos anaerobios) (DT50) en condiciones de laboratorio.
- Absorción /desorción en suelos.
- Degradación aerobia en suelos o tasa de degradación media por acción biológica (organismos aerobios) (DT50) en condiciones de laboratorio.
- Disipación en campo o tasa de degradación media (DT50) en condiciones de campo.
- Lixiviación en condiciones de laboratorio.
- Fotólisis en aire o tasa de degradación media por acción fotolítica (DT50) en condiciones de laboratorio.
- Volatilización.
- Bioacumulación en peces.

Al igual que ocurría con los bioensayos, existen protocolos muy bien definidos para la realización de cada uno de estos ensayos que han sido estandarizados por entidades internacionales.

En general, se requiere el cálculo de las siguientes PECs [30]:

- Agua
- Sedimento
- Suelo
- Depuradoras
- Concentración en organismos acuáticos (*peces*) y terrestres (*lombrices*)
- Aire

### 2.2.3. CUANTIFICACIÓN DEL RIESGO.

El riesgo medioambiental de la sustancia viene expresado por la relación entre exposición y efecto, de forma que siempre que la exposición sea superior a la concentración sin efecto, se identifica un riesgo [30]:

$$\text{Riesgo inaceptable } PEC / PNEC > 1$$

De forma más específica la comparación entre PEC y PNEC se realiza de la siguiente forma [30]:

***PEC en agua / PNEC organismos acuáticos***

***PEC en sedimento / PNEC organismos sedimento***

***PEC en suelo / PNEC organismos suelo***

***PEC en depuradora / PNEC microorganismos***

***PEC en alimento / PNEC oral vertebrados***

Si la PEC es igual o menor que la PNEC se considera que la sustancia es de bajo riesgo, mientras que cuando el cociente  $PEC/PNEC > 1$ , se identifica un riesgo que aumenta a medida que dicho valor va subiendo.

De forma general, para optimizar los esfuerzos empleados en la identificación y caracterización de riesgos, se comienza realizando ensayos de toxicidad sencillos y un conjunto de datos de laboratorio reducido, que se van ampliando de forma progresiva, hasta incluso llegar a los estudios de campo si se considera necesario, si la comparación  $PEC/PNEC$  indica la existencia de un posible riesgo.

## 2.3. Determinación de la concentración esperada (PEC).

Los modelos matemáticos usados con más frecuencia son:

- **MAMPEC** (*Marine Antifoulant Model to Predict Environmental Concentrations*)
- **REMA** (*Regulatory Environmental Modelling of Antifoulants*)
- **USES** (*Uniform System for the Evaluation of Substances*)

El modelo MAM-PEC [58] está desarrollado para el cálculo de las PEC's para biocidas en recubrimientos AF de barcos ; se puede elegir entre entornos ambientales estándar con flexibilidad para adaptarse ó imitar condiciones locales o modelar una región específica basada en modelos existentes para el Mar del Norte, Báltico, Mediterráneo. Se pueden usar 5 tipos específicos de recinto ambiental a estudiar: puerto comercial, estuario con puerto pequeño, marina ó puerto de recreo, mar abierto y ruta de navegación. Incluye emisión, hidrología, características del entorno (POC, DOC, etc.), características del compuesto (propiedades, destino, comportamiento ambiental, etc.). La hidrología se modelada en un módulo separado (SILTHAR) que incluye cambios en las mareas, flujos horizontales en entrada puerto, corrientes con circulación vertical. Es más realista, está basado en un modelo de concentración que es más indicado para sustancias orgánicas e inorgánicas. Cuenta además con un módulo separado para considerar la especiación del cobre.

El modelo MAM-PEC es un modelo genérico. Incluye escenarios para entornos medioambientales típicos, basado en situaciones reales. Como la hidrología se modeliza en un programa independiente, cambios en las características de los entornos ambientales receptores concuerdan con mecanismos en cambios de corrientes de agua. Como principal limitación se considera que la sensibilidad ó análisis de incertidumbre no está bien contrastada.

El modelo REMA [58] , este modelo proporciona predicciones de concentraciones de biocidas AF en puertos deportivos o de recreo en estuarios está basado en el modelo de interacción "*Quantitative water-air sediment interaction*" (QWASI) [59].

VENTAJAS: en el modelo REMA la distribución de los biocidas *antifouling* en los compartimentos ambientales que los reciben se calcula con el modelo generalmente aceptado como es QWASI. El modelo REMA proporciona la posibilidad de calcular concentraciones no solo en puertos deportivos o marinas sino también en estuarios adyacentes al puerto deportivo. Los escenarios en el modelo REMA están basados en situaciones reales.

LIMITACIONES: el hecho es que se trata de un modelo demasiado específico (marinas de U.K.) , limita bastante su uso.

Los parámetros hidrogeológicos están muy condicionados a estos escenarios y si cambian las dimensiones ó compartimentos medioambientales no se adapta bien , por lo que presenta restricciones.



Representación de un escenario con tres zonas de estuario con puertos de recreo:

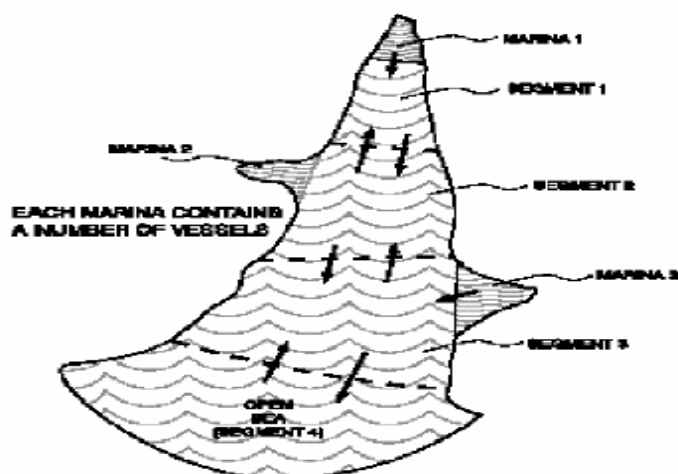


Fig 2.6 Dibujo esquemático de estuario con marinas para REMA.

El modelo USES [58] es casi el mismo modelo que EUSES, se emplea en caracterización de riesgos de productos químicos existentes, nuevos productos químicos, pesticidas y biocidas.

*Ventajas:* este modelo es muy genérico, y puede ser fácilmente adaptado a cambios en las dimensiones del entorno, tiempo de advección y características de rutas de emisión. Es además un modelo sencillo de utilizar.

*Limitaciones:* la desventaja de USES es que el modelo es de un realismo limitado porque el compartimento ambiental receptor está representado por una caja unidimensional. Como el modelo es de una alta simplificación con respecto a la realidad, es de esperar que la incertidumbre de los resultados obtenidos sea alta. El único proceso incluido en este modelo es la emisión del producto químico desde el casco del barco seguido de una inmediata distribución por el agua y la materia en suspensión. La concentración del producto químico en el agua se calcula para un entorno acuático general. No vale para condiciones hidrodinámicas complejas ni para las características de un ambiente marino. El único parámetro de USES que describe condiciones hidrodinámicas reales es el tiempo de advección. En el modelo USES solo se calcula las concentraciones en la fase acuosa (incluida la materia en suspensión) en el vaso del puerto deportivo.

Se han comparado los cálculos obtenidos por el modelo con datos de análisis para tres muestras en Suecia y dos muestras en Holanda para los biocidas TBT, cobre, irgarol y diuron. Basándose en estas medidas se concluye que en algunos casos el modelo proporciona valores demasiado elevados en comparación con los valores medidos, por lo que lo hace no muy realista.

### 2.3.1. Modelo MAMPEC.

El modelo MAMPEC [60] [61] [62] [63] [64] nos proporciona una predicción de concentraciones en el medio ambiente de productos *antifouling* en cinco generalizados y típicos entornos marinos (mar abierto, ruta de navegación, estuario, puerto comercial y puertos de recreo ó marinas). El usuario puede especificar diferentes dimensiones y propiedades de área. En función de estos parámetros se pueden generar diferentes escenarios estándar hidráulicos. El modelo dispone de factores de emisión (p.e. índices de lixiviación ó liberación del biocida, intensidades de navegación, tiempos de residencia, superficie de casco del barco bajo el agua, propiedades relacionadas con el compuesto y procesos (p.e. Kd, Kow, Koc, volatilización, especiación, hidrólisis, fotólisis, degradación bacteriana ) y propiedades y procesos relacionados con el entorno ambiental específico, véase corrientes, mareas, salinidad, DOC, carga de materia en suspensión. Dispone de la aplicación QSAR para estimar datos no disponibles. Considera los siguientes escenarios tipo tal como lo define OCDE [62]:

Application	Service life	Removal
<p>Newly developed scenarios for:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• New building commercial ships;</li> <li>• New building pleasure craft (professional);</li> <li>• Maintenance and repair: commercial ships;</li> <li>• Maintenance and repair: pleasure craft (professional and non-professional).</li> </ul>	<p>Existing scenarios:</p> <p>Open sea (1 scenario):</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>Open sea scenario MAM-PEC (Van Hattum et al., 2002).</i></li> </ul> <p>Shipping lane (3 scenarios):</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>Shipping lane scenario MAM-PEC (Van Hattum et al., 2002);</i></li> <li>• <i>Finnish shipping lane using MAM-PEC (Koivisto, 2003);</i></li> <li>• <i>Danish shipping lane (Madsen et al., 1999).</i></li> </ul> <p>Commercial harbour (3 scenarios):</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>Commercial harbour MAM-PEC (Van Hattum et al., 2002);</i></li> <li>• <i>Finnish harbour using MAM-PEC (Koivisto, 2003);</i></li> <li>• <i>Estuary with small harbour scenario MAM-PEC (Van Hattum et al., 2002).</i></li> </ul> <p>Estuarine and coastal marinas (5 scenarios):</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>Marina scenario MAM-PEC (Van Hattum et al., 2002);</i></li> <li>• <i>Marina scenarios REMA (Comber et al., 2001) ;</i></li> <li>• <i>Yacht basin scenario (Johnson and Luttkik, 1994);</i></li> <li>• <i>Finnish marina using MAM-PEC (Koivisto, 2003);</i></li> <li>• <i>Danish marina Madsen et al., 1999).</i></li> </ul> <p>Marinas in lakes (1 scenario):</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>Swiss marina, (modified from MAM-PEC, BUWAL, 2000).</i></li> </ul>	<p>Newly developed scenarios for:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Maintenance and repair: commercial ships;</li> <li>• Maintenance and repair: pleasure craft (professional and non-professional).</li> </ul>

Tabla 2.10 Escenarios de emisión tipo para cascos de barcos según OCDE.

Son posibles muchos procesos complejos e interactivos en la distribución ambiental marina [61], que pueden ser de tipo biológico, químico o físico. Algunos de estos procesos se presentan en la tabla y figura siguientes:

	<b>Transport</b>	<b>Transformation</b>
<b>Abiotic</b>	<i>Physical processes</i> Hydrodynamical transport Dispersion, diffusion Dissolution Emulsification Precipitation Sorption to particulate matter Sorption to dissolved org. matter Sedimentation Resuspension Burial Volatilisation Accumulation in microsurface layer Aerosol formation Atmospheric deposition (wet / dry)	<i>Chemical processes</i> Hydrolysis Photolysis Photo-oxidation Polymerization Complexation, speciation Dissociation Oxidation Reduction
<b>Biotic</b>	<i>Biological processes</i> Uptake, elimination Bioconcentration, bioaccumulation Excretion of biotransf. Products Food chain transfer Bioturbation	<i>Biochemical processes</i> Biodegradation in water (aerobic) Biodegradation in sediment (anaer.) Biochemical processes Biotransformation (Detoxification, hypertoxification)

Tabla 2.11 Resumen de procesos de transporte y transformación bióticos y abióticos.

El transporte hidrodinámico [60] [61] en un medio tan activo origina procesos de mezclado de grandes masas de agua lo que provoca un mayor impacto para más compuestos. Para los compuestos con más alta afinidad por las partículas en suspensión ó por el sedimento los fenómenos de transporte en sedimento pueden ser preponderantes. Los compuestos disueltos estables es más probable que se vean afectados por descargas de ríos ó por el régimen de mareas.

En ambientes marinos específicos con bajos cambios en flujos o condiciones de pseudo-estancamiento los procesos químicos y biológicos pueden ser más importantes.

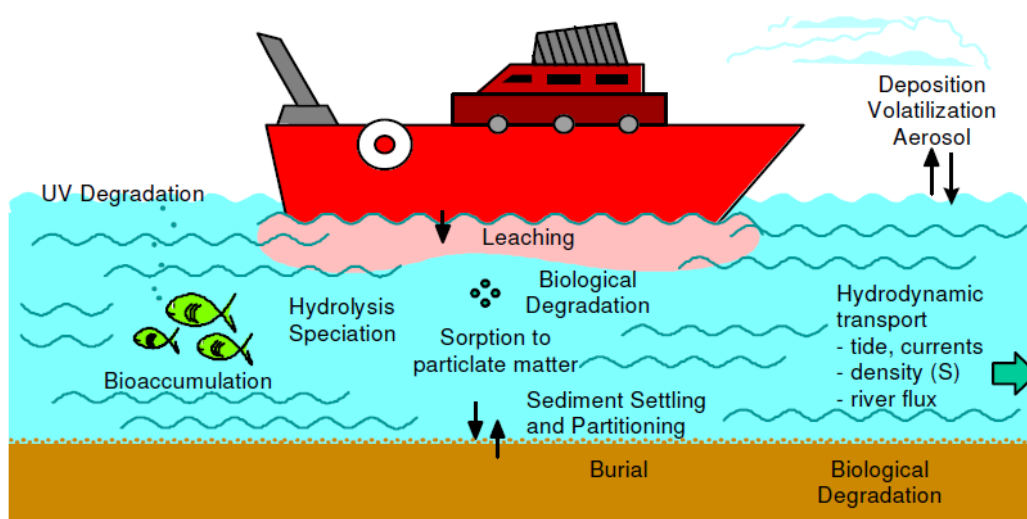


Fig 2.7 Lixiviación del casco barco y destino ambiental biocidas.

La importancia relativa de cada uno de estos procesos depende del compuesto y del *habitat* específico y puede variar entre estaciones [60] [61]. Los procesos de biodegradación es altamente probable que dependan de la temperatura y puedan ser el proceso dominante de eliminación en aguas tropicales, pero en zonas templadas ó polares pueden ser demasiado bajos. La fotólisis puede tener un papel predominante en mar abierto incluso a grandes profundidades en aguas transparentes y templadas, pero en estuarios turbios de zonas templadas la acción de la fotólisis solo tendría importancia en las capas de agua superficiales. El tratamiento correcto y realista de la fotólisis en modelos de transporte y destino es complejo y varía en función de la profundidad. Esto solo puede ser realizado en modelos 3D con información sobre transmitancia ó turbidez, temperatura y capacidad de unión a la materia en partículas y DOC.

En cuanto a los mecanismos e importancia relativa de los procesos hay una gran distinción entre compuestos orgánicos e inorgánicos. Por ejemplo para el cobre , los procesos como adsorción, especiación y reacciones redox tienen un papel prominente en la fracción de biodisponible libre y toxicidad del catión  $\text{Cu}^{2+}$ . Entre los mecanismos de los elementos traza, partición y valor de constantes de equilibrio son fuertemente dependientes del elemento específico, y pueden depender fuertemente de factores ambientales como salinidad, pH, pE, contenido de partículas en suspensión, presencia y naturaleza de sustrato- ligando. El modelo MAM-PEC dispone de un módulo específico que cubre la especiación del cobre, dado que se trata de un ingrediente de muchas formulaciones *antifouling*.

Están disponibles pocos modelos de destino de productos químicos genéricos, como EXAMS y DELWAQ que permitan la evaluación de especiación en su comportamiento medioambiental de metales traza.

### 2.3.1.1 Estimación de la emisión de biocida: modelos de emisión para recubrimientos *antifouling*.

La emisión de productos *antifouling* no se estima de forma sencilla [60] [61]. Normalmente las emisiones se cuantifican como el producto del índice de lixiviación ó liberación (*Leaching Rate* ó *release rate*) en  $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{día}$  por el total de área bajo el agua recubierta con pintura AF. El índice de liberación depende del tipo de compuesto, características y edad de la matriz de pintura y velocidad del barco. El área total bajo el agua tratada con AF depende de intensidades de navegación, dimensiones de las distintas categorías de barcos, así como otros muchos factores como peso del cargamento del barco y tiempo de residencia.

La emisión de productos *antifouling* en puertos se origina fundamentalmente por lixiviación de pinturas sumergidas y en menor extensión por operaciones de mantenimiento [61]. En los grandes puertos comerciales las emisiones a la lixiviación del biocida desde recubrimiento son predominantes y se estiman como el producto del índice de lixiviación ó liberación (*Leaching Rate* ó *release rate*) en  $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{día}$  ó  $\text{mg}/\text{cm}^2/\text{día}$  por el total de área  $A$  ( $\text{m}^2$ ) bajo el agua recubierta con pintura AF. En general la ecuación que emplean todos los modelos y adoptada por Emission Scenario Document (ESD) [62] para productos AF, calcula el total de emisiones ( $E_{\text{total}}$  en g/d) como:

$$E_{\text{tot}} = \sum_{i=1-n} (A_i * N_{ib} * F_i * LR_b) + \sum_{i=1-n} (A_i * N_{im} * F_i * LR_m) \quad (\text{g d}^{-1})$$

En la cual,  $A_i$  ( $\text{m}^2$ ) representa el área media bajo el agua de barcos de la categoría “ $i$ ” por ejemplo, para  $n$  categorías de longitud,  $N_{im}$  y  $N_{ib}$  representan el número de barcos en movimiento y el número de barcos amarrados a puerto al mismo tiempo en ese día,  $F_i$  es un factor que indica la fracción de barcos de la categoría  $i$  tratados con un *antifouling* específico, y  $LR_b$  and  $LR_m$  representan los índices de liberación del biocida y la pintura específica de los barcos en puerto y en movimiento.

La estimación de cada uno de estos parámetros presenta una gran incertidumbre.

### 2.3.1.1.1 Determinación del grado de lixiviación.

Se muestra en la tabla los valores de índice de lixiviación estimados de forma experimental y obtenidos de evaluación de riesgos [60] [61] [65]:

Compuesto	Índice lixiviación	Tipo de estudio	Autores
TBT	4 2,5 0,1 – 5 1,3 – 3,0	Mar del Norte Marina Puerto Barcos > 25 m	Stronkhorts et al. (1996) Johnson and Luttk (1996) Willingham and Jacobson (1996) Lindgren et al. (1998)
Cu	6,2 1 – 20 8 – 25 37 – 101 4 – 6	Marina No especificado Barcos > 12 m Barcos > 25 m Exp. Estudio	Matthiesen and Reed (1997) Hare (1993) Lindgren et al. (1998) Lindgren et al. (1998) Berg (1995)
Irgarol	2 – 16 5 2,5 - 5	Marina Marina Exp. Estudio	Ciba (1995) Scarlett et al. (1997) Thomas et al. (1999)
Sea-Nine 211	1 (0,1 – 5)	Puerto	Willingham and Jacobson (1996)
Zinc omadine	3,3	Exp. Estudio	Thomas et al. (1999)
Diuron	0,8 – 3,3	Exp. Estudio	Thomas et al. (1999)
Diclofluanid	0,6 – 1,7	Exp. Estudio	Thomas et al. (1999)

(\*) Después de 21 días, durante los primeros 21 días el índice de lixiviación varía entre 7 – 61  $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{día}$ .

Tabla 2.12 Índices de liberación de biocidas AF de mayor uso.

Para cada compuesto se indica un amplio rango de estimaciones. El cobre presenta valores de LR más elevados que otros compuestos, los valores de LR para el TBT están por debajo de 4  $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{día}$ .

Basado en la experiencia disponible dentro de *Antifouling Working Group* de CEPE (Asociación Europea de Pinturas y Tintas) se ha decidido que los valores siguientes sean utilizados por defecto en el modelo MAM-PEC:

Cobre: 50  $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{día}$   
TBT: 4  $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{día}$   
Otros biocidas: 2.5  $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{día}$

En los escenarios por defecto el LR para barcos en movimiento y barcos atracados se toma como similar debido a la incertidumbre elevada en el presente para los datos disponibles. De manera similar una opción para simular el decrecimiento del LR durante el tiempo en servicio de la pintura no está incluido en modelo MAM-PEC.

Los principales métodos de laboratorio estandarizados para obtener el índice de liberación de biocidas de pinturas AF [62] [65] son:

ASTM D5108-90 *Organotin release rates from A/F coating systems in sea water.*

ASTM D6442-99 *Copper release rates from A/F coating systems in seawater.*

ISO 15181-1 *Determination of release rate of biocides from A/F paints – General method for extraction of biocides.*

ISO 15181-2 *Determination of release rate of biocides from A/F paints - Determination of copper-ion concentration in the extract and calculation of the release rate.*

Estos métodos emplean un aparato que dispone de un cilindro rotatorio y mide el índice de liberación durante un tiempo de inmersión dado (45 días) bajo condiciones especificadas (Temperatura:  $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ , salinidad: 33 a 34%, pH: 7,9 a 8,1).

Otro método de medida de grado lixiviación es el empleado por la marina de Estados Unidos conocido como *US Navy Dome Method*.

Existe otro método [58] desarrollado por CEPE (*European Paint Industry*) que es un método de cálculo para el índice de liberación basado en un balance de masas. Asume que la liberación total de biocida nunca puede exceder la cantidad incorporada en la formulación de la pintura. Los datos generados aplicando esta metodología han sido utilizados por las autoridades de algunos países como Noruega y Holanda.

La concordancia entre los datos calculados por este método para el cobre y los copolímeros de organoestannicos con respecto a los métodos ISO es bastante buena, aunque en el caso de cobre liberado de pinturas basadas en el compuesto *rosina* es algo peor, no existen datos disponible sobre otros biocidas.

El método es una simplificación del modelo genérico de liberación de biocida; en el cual se asume que la mayoría del biocida contenido en la pintura se libera a una velocidad constante durante el tiempo de vida que se especifique. La determinación de la velocidad de liberación es función del volumen de pintura seca del film aplicado, de la carga de biocida en la pintura y del tiempo de vida especificado para el producto.

En el modelo [58] se asume que:

- El descenso en la velocidad de liberación del biocida es lineal en los primeros 14 días siguientes a la inmersión.
- La velocidad de liberación del biocida es a partir de ese momento constante hasta el último día del tiempo de vida especificado para el recubrimiento.
- La relación entre la cantidad acumulada de biocida liberada durante los primeros 14 días frente a cantidad liberada durante el resto del tiempo de vida especificado para la pintura es de 30; dato empírico de diversas medidas de LR,  $X/Y = 30$ .
- Al final de tiempo de vida especificado un 30% del biocida queda retenido en el film de pintura. Es decir, 70% de biocida liberado.

Se define X como cantidad de biocida liberado durante los primeros 14 días ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ).

Se define Y como índice de lixiviación medio durante el restante tiempo de vida del film ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{día}$ ).

Es probable que los índices de liberación medios calculados tanto por este método como los obtenidos por métodos estándar ASTM/ISO, sobreestimen el índice de liberación en condiciones estáticas, es decir cuando los barcos están parados en puerto (índice de liberación estático). Esta es la situación típica de muchos barcos de recreo, que solo navegan pequeños períodos a lo largo del año y para transatlánticos cuando están en puerto. Por el contrario, ambos índices, el calculado y el medido experimentalmente es posible que se subestimen cuando el barco está operativo (índice de liberación dinámico) en puerto y cuando navega.

Se suelen producir índices de liberación más altos de los calculados ó medidos experimentalmente en áreas profundas bajo condiciones de alta dilución más que en áreas de aguas superficiales ó aguas costeras.

En la figura siguiente se representa lo anteriormente especificado:

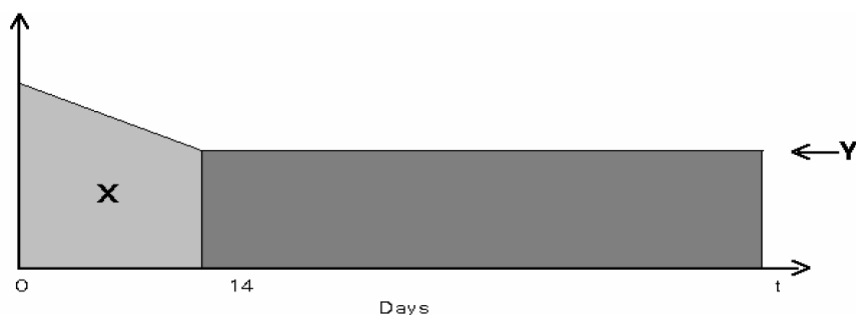


Fig 2.8 Modelo genérico de liberación del biocida

*Cálculos del balance de masas:*

La cantidad total acumulada de biocida liberado durante el tiempo de vida  $t$  en ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) se calcula según las siguientes ecuaciones:

$$X + (t - \frac{1}{2}) \cdot 30 \cdot Y = L_a \cdot a \cdot W_a \cdot 100 / \text{SVR} \cdot \text{SPG} \cdot \text{DFT} \quad (1)$$

$$X/Y = 30 \quad (2)$$

donde

$t$  : vida en servicio de la pintura especificado por el fabricante, en meses, para un espesor de film seco (DFT).

El valor 30 es el número de días que se toma para un mes.

El valor  $\frac{1}{2}$  representa un período de tiempo de la mitad del mes ( 14 días )

$L_a$  es la fracción del ingrediente activo en el film seco liberado durante el tiempo de vida  $t$  , se asume como 0,7 (a partir de datos experimentales es estimado en 0,7).

$a$ : fracción en peso de ingrediente activo en el biocida.

$W_a$ : es la concentración de biocida en pintura húmeda en % en peso.

El valor 100 se incluye como factor de conversión de unidades.

**SVR**: porcentaje en volumen de sólidos de la pintura en % (volumen de pintura seca frente a volumen de pintura húmeda).

**SPG**: peso específico de pintura húmeda ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

**DFT**: espesor de película seca para el tiempo de vida especificado  $t$  (en micras), es función del tipo de pintura.



La liberación total de biocida ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) durante el tiempo de vida  $t$  se obtendrá de la representación gráfica anterior como:

$$\text{Liberación Total} = X + (t - \frac{1}{2}) \cdot 30 \cdot Y$$

La liberación total de biocida ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) durante el tiempo de vida  $t$ , para el espesor de film especificado DFT, la concentración de biocida en la pintura húmeda  $W_a$  y con la fracción de biocida  $L_a$  liberada durante tiempo de vida  $t$ , viene dado por:

$$L_a \cdot a \cdot W_a \cdot 100 / \text{SVR} \cdot \text{SPG} \cdot \text{DFT}$$

Con las ecuaciones (1) y (2), los datos de las pinturas *antifouling* y sus especificaciones es posible calcular la liberación total durante los primeros 14 días y el índice de liberación medio durante el resto de tiempo de vida del producto.

Se presentan datos tabulados con los diversos métodos de cálculo de LR:

Compuesto	Indice lixiviación	Tipo de estudio
<i>TBT</i>	0,5 – 2,1 1,5 – 4 2,5 0,1 – 5 1,3 – 3,0 4,0	Ensayo sistema rotatorio ASTM ensayo Modelo marina Modelo puerto Modelo Barcos > 25 m Modelo
<i>Cu</i>	18 - 21 25 – 40 4 – 6 1– 20 8 – 25 37 - 101	Ensayo sistema rotatorio Ensayo ASTM Ensayo ASTM modificado No especificado Barcos > 12 m Barcos > 25 m
<i>Irgarol</i>	2,6 5,0 2 - 16 5,0	Flume test system ISO test system Modelo marina Modelo marina
<i>Sea-Nine 211</i>	3,0 2,9 1 (0,1 – 5) 2,5	Flume test system ISO test system Modelo Puerto Estudio de campo
<i>Zinc omadine</i>	3,3	ISO test system
<i>Diuron</i>	0,8 3,3	Flume test system ISO test system
<i>Diclofluanid</i>	0,6 1,7	Flume test system ISO test system
<i>TCMS piridina</i>	0,6 3,8	Flume test system ISO test system

Tabla 2.13 Diversos índices lixiviación de biocidas usuales y métodos determinación.

### 2.3.1.1.2 Estimación del área sumergida del barco.

Un segundo parámetro que es necesario determinar para la estimación de la emisión es el área total tratada con AF sumergida de los barcos en una zona concreta del puerto [60] [61]. Este parámetro depende de múltiple factores como son tráfico marítimo, geometría y dimensiones de las distintas categorías de barcos, peso del cargamento, tiempo de residencia en el puerto y diversos factores más. Algunos suministradores de pinturas tienen publicadas fórmulas como indicación genérica para estimar la superficie bajo el agua (A) y cantidad requerida de pintura para embarcaciones de recreo, donde reseñan dimensiones sencillas como longitud ó longitud en línea de agua ( $L_{WL}$ ), anchura (W) ó profundidad (D), tal como se indica:

Tipo de barco	Fórmula
<b>Barcos de recreo:</b> Lancha a motor (bajo calado)	$A = L_{WL}(W+D)$
Embarcación a vela (calado intermedio)	$A = 0,75 \cdot L_{WL}(W+D)$
Embarcación a vela (quilla profunda)	$A = 0,50 \cdot L_{WL}(W+D)$
Embarcación a motor genérica	$A = 0,85 \cdot L_{WL}(W+D)$
<b>Buques comerciales:</b> Puerto de Nueva York	$A = L \cdot W \cdot 1,3$
Puerto de Rotterdam	$A = L(W+D) + W \cdot D$
Puertos de llegada	$A = 0,95 \cdot L \cdot [0,8(D+W) + W]$

Tabla 2.13 Fórmulas cálculo area sumergida casco según tipo barco.

Estas fórmulas se han empleado también en barcos comerciales para obtener estimaciones de superficies sumergidas mostrando una aproximación bastante buena al área media superficial estimada. En la fórmula propuesta por Willingham y Jacobson y empleada en el módulo de estimación de emisión de MAMPEC se adoptan simplificaciones adicionales por aplicación de ratios medios entre L y W (W como 14% a 15% de L) y entre L y D (D se toma como 5% de L).

En el documento ESD de UE-OCDE [62] se consideraron varias aproximaciones y se tomo como más idónea la ecuación conocida como “ecuación Holtrop”:

$$A = L (2D + W) [C_m(0.53 + 0.63C_b - 0.36(C_m - 0.5) - 0.0013(L/D))]^{0.5}$$

En la cual A representa el área sumergida del barco, L longitud del barco, D profundidad, W es la anchura del barco,  $C_m$  factor empírico (rango de 0,95 a 0,98 en ESD toma 0,975) y  $C_b$  factor empírico (rango de 0,75 a 0,85, en ESD toma 0,8) son factores que tiene en cuenta la carga del barco ya sea en vacío ó a plena carga.

### 2.3.1.1.3 Estimación de la intensidad de tráfico marítimo.

Un parámetro que es necesario también determinar para saber la carga de biocida en el medio es el movimiento de barcos en puerto [60] [61] [62]. Las fuentes de información principales son: estadísticas de las autoridades portuarias pertinentes, organizaciones del sector como *International Association of Ports and Harbours (IAPH)*, (<http://www.iaph.or.jp>) agencias comerciales como *Lloyds Register Ltd*, otras asociaciones como IMO, ISL, *Maritime Data Ltd*. HARPAG, MAERS.

Aunque las intensidades de tráfico y las llegadas a puerto se encuentran monitorizadas en gran escala en las aguas Europeas, la información no está suficientemente compilada y estructurada en un sistema de registro europeo y especialmente las estimaciones de intensidades de tráfico en aguas costeras y en mar abierto, consecuencia de ello es una elevada incertidumbre en la información.

Otro problema adicional es el causado por la diferencia que existe entre puertos en los registros de tipos de barcos, pesos, dimensiones, como son longitud, profundidad, toneladas de peso muerto (DWT), tonelaje bruto (GRT/GT), tonelaje neto (NRT/NT), tonelaje compensado (CGT), desplazamiento bruto/neto, número de contenedores, parámetros económicos.

El número medio de llegadas de barcos a puerto en los principales puertos de Europa fluctuó en año 1996, entre aprox. 4.400 barcos por año para puerto Helsinki (Finlandia) hasta más de 25.000 barcos por año para el puerto de El Pireo (Grecia) y para el puerto de Rotterdam (Holanda) (<http://www.port.rotterdam.nl>).

Llegadas a puerto (1996)	Europa	Llegada ó totales	Tamaño medio (DWT)	Profundidad MAX.
<i>Helsinki</i>	4413	$T \cdot 0,5$	7144	11
<i>Le Havre</i>	6890	A	21735	29
<i>Hamburgo</i>	11679	A	5021	
<i>El Pireo</i>	26330	A	2351	
<i>Génova</i>	7479	A	14074	
<i>Barcelona</i>	7200	A	12642	16
<i>Rotterdam</i>	25078	A	14797	
<i>Amsterdam</i>	8756	A	6900	
<i>Londres</i>	14177	A		
<i>Felixstowe (U.K.)</i>	7157	A	15057	13,5
<i>Media</i>	11916		11080	

Fuente ISL (1997). Total (T, suma de llegadas y salidas), se convierte en llegadas como  $0,5 \cdot T$

Tabla 2.14 Estimación tráfico marítimo principales puertos europeos año 1996.

Clase por longitud	Número (1997)	GRT/GT* (1997)	Número (1996)	GRT/GT (1996)
11 - 100	13.930	27.050	14.305	27.426
101 - 150	6.220	47.652	6.179	47.114
151 - 200	5.932	119.092	5.593	114.239
201 - 250	1.394	52.406	1.378	53.171
251 - 300	1.782	106.468	1.666	98.525
301 - 380	349	45.481	295	40.187
Total	29.607	398.149	29.416	380.662
Movimiento de barcos en mar abierto	82.912		82.313	

Unidad: GRT/GT x 1000 toneladas, puerto de Rotterdam (1998)

Tabla 2.15 Llegadas a puerto Rotterdam por tamaño del barco.

En la primera versión del modelo Mam-Pec [60] [61] se usaron las intensidades de navegación y las dimensiones de barcos para el puerto de Rotterdam y las líneas de navegación del Mar del Norte con la costa alemana como escenario de emisión por defecto para barcos comerciales. En el documento sobre escenarios de emisión de la Directiva Europea sobre biocidas se sigue una aproximación similar con diferente número de barcos y áreas sumergidas basado en la ecuación Holtrop. Los valores recomendados por defecto se presentan a continuación:

Clase por longitud (m)	Area casco (m <sup>2</sup> )	Ruta de navegación Nm	Puerto en estuario Nb	Puerto en estuario Nb	Marina Nb
< 50	31				500
50 - 100	1.163	3,9	11	1,8	
100 - 150	3.231	1,7	5	0,4	
150 - 200	6.333	1,6	5	0,4	
200 - 250	10.469	0,4	1	0,1	
250 - 300	15.640	0,5	2	0,1	
300 - 350	21.844	0,1			
Emisión estimada (g/día) *		773	2.303	191	345

(\*) De compuestos con un grado de lixiviación de 2.5 µg/cm<sup>2</sup>/día y 100% de aplicación del producto

Tabla 2.16 Escenarios de emisión recomendados por defecto para AF en Europa.

Por lo que respecta al parámetro  $F_i$  de la ecuación de  $E_{total}$ , que tiene en cuenta número de barcos pintados con algún AF específico, la información disponible es más bien escasa, cuando no confidencial; pero está claro que este tipo de información es crucial para una estimación correcta de las emisiones.

Especialmente después de la implementación de los acuerdos IMO sobre biocidas AF, como el TBT debe ser disminuido ó prohibido, la tasa de mercado de otros biocidas ó de sistemas libres de biocida para embarcaciones marinas se verá aumentada considerablemente.

Actualmente existen diferencias entre políticas de autorización y regulación entre países. Especialmente para la categoría de barcos pequeños (<25 m) donde la aplicación de TBT no está permitida. En el documento de escenarios de emisión de la UE-OCDE, se recomienda en una aproximación al peor caso valores de  $F_i$  comprendidos entre 0,9 y 0,95.

La pantalla de entrada de datos de escenario de emisión para MAMPEC [57] consiste en los siguientes elementos:

- Bloque de entrada de datos para emisión total ( $E_{tot}$ ) calculado por MAMPEC, basado en un entorno especificado o proporcionado por el usuario para un estudio específico de emisión.
- Bloque de entrada de características de embarcaciones. El usuario puede definir 10 categorías (por defecto selecciona categorías por longitud) de barcos y estipular para cada una de esas categorías: superficie estimada del barco ( $A_i$ ), número de barcos en el puerto atracados ( $N_{ib}$ ), número de barcos en movimiento en el puerto ( $N_{im}$ ), línea de navegación/transatlánticos, un factor de aplicación ( $A_{pi}$  %) del producto antifouling aplicado.
- Bloque de entrada de datos de índice de liberación de biocida para barcos atracados ( $LR_b$ ) ó en movimiento ( $LR_m$ ). Basándose en los datos suministrados por las características de las embarcaciones y en los índices de lixiviación el modelo MAMPEC calcula la emisión total con la fórmula indicada a continuación:

$$E_{tot} = \sum_{cat\ 1-10\ atracados} (A_i \cdot N_{ib} \cdot A_{pi} \cdot LR_b) + \sum_{cat\ 1-10\ movimiento} (A_i \cdot N_{im} \cdot A_{pi} \cdot LR_m)$$

El número total de barcos presentes en el puerto será expresado como los presentes en algún momento del día. Para puertos comerciales y puertos en estuario se usa un tiempo de residencia medio de 3 días para barcos atracados y un tiempo de maniobra para entradas y salidas de puerto de 3 horas.

$N_{ib}$  y  $N_{im}$  se infieren de las estadísticas acumulado total anual de movimientos de barcos en puertos:

$$N_{ib} = N_{iby} \cdot 3 / 365$$

$$N_{im} = N_{imy} \cdot 0,125 / 365$$

Donde:

$N_{iby}$  = número total de visitas a puerto por año de una categoría de longitud especificada.

$N_{imy}$  = número total de movimientos de barcos por año en puerto de una clase de longitud específica.

El número total de movimiento de barcos no solo incluye llegadas y salidas de barcos de puerto sino también el tránsito de barcos veleros. Las categorías de longitud de estos barcos normalmente no son conocidas, pero se atribuyen a la categoría de menor longitud.

<b>Escenario</b>	<b>Clase de longitud (m)</b>	<b>Superficie media casco buque (m2)</b>	<b>Nº buques atracados alguna vez en el día</b>	<b>Nº buques en movimiento alguna vez en el día</b>
<i>Puerto comercial (por defecto)</i>	<i>50 - 100</i>	<i>450</i>	<i>57</i>	<i>8,75</i>
	<i>100 - 150</i>	<i>3061</i>	<i>25,5</i>	<i>2,15</i>
	<i>150 - 200</i>	<i>5999</i>	<i>24,5</i>	<i>2,05</i>
	<i>200 - 250</i>	<i>9917</i>	<i>5,5</i>	<i>0,5</i>
	<i>250 - 300</i>	<i>14814</i>	<i>7,5</i>	<i>0,6</i>
	<i>300 - 350</i>	<i>22645</i>	<i>1,5</i>	<i>0,1</i>
<i>Puerto en estuario (por defecto)</i>	<i>50 - 100</i>	<i>450</i>	<i>11</i>	<i>1,8</i>
	<i>100 - 150</i>	<i>3061</i>	<i>5</i>	<i>0,4</i>
	<i>150 - 200</i>	<i>5999</i>	<i>5</i>	<i>0,4</i>
	<i>200 - 250</i>	<i>9917</i>	<i>1</i>	<i>0,1</i>
	<i>250 - 300</i>	<i>14814</i>	<i>2</i>	<i>0,1</i>
<i>Ruta de navegación (por defecto)</i>	<i>50 - 100</i>	<i>450</i>		<i>3,9</i>
	<i>100 - 150</i>	<i>3061</i>		<i>1,7</i>
	<i>150 - 200</i>	<i>5999</i>		<i>1,6</i>
	<i>200 - 250</i>	<i>9917</i>		<i>0,4</i>
	<i>250 - 300</i>	<i>14814</i>		<i>0,5</i>
	<i>300 - 350</i>	<i>22645</i>		<i>0,1</i>
<i>Mar abierto</i>	<i>50 - 100</i>	<i>450</i>		<i>0,095</i>
	<i>100 - 150</i>	<i>3061</i>		<i>0,04</i>
	<i>150 - 200</i>	<i>5999</i>		<i>0,04</i>
	<i>200 - 250</i>	<i>9917</i>		<i>0,01</i>
	<i>250 - 300</i>	<i>14814</i>		<i>0,01</i>
	<i>300 - 350</i>	<i>22645</i>		<i>0,002</i>
<i>Marina</i>	<i>1 - 50</i>	<i>22,5</i>	<i>299</i>	

*Tabla 2.17 Tráfico marítimo para distintos escenarios en MAMPEC.*

Para el escenario principal considerado en la simulación MAMPEC, puerto comercial la emisión será la proporcionada en este supuesto de tráfico marítimo que es el considerado por la OCDE [62], los valores "input" requeridos por el programa tal como los presenta se muestran y se dan por defecto.

Variable/parameter	Unit	Symbol	Value	S/D/O/P
Input				
<i>Shipping related settings</i>				
Length categories of ships: - Cat 1 - Cat 2 - Cat 3 - Cat 4 - Cat 5	[m]	Cat 1-6 Cat 1 Cat 2 Cat 3 Cat 4 Cat 5	50-100 100-150 150-200 200-250 250-300	D
Number of ships at berth at any time of the day for cat 1-5: - Cat 1 - Cat 2 - Cat 3 - Cat 4 - Cat 5	[-]	$N_{ships,berth}$	11 5 5 1 2	D
Number of ships moving at any time of the day for cat 1-5: - Cat 1 - Cat 2 - Cat 3 - Cat 4 - Cat 5	[-]	$N_{ships,moving}$	1.8 0.4 0.4 0.1 0.1	D
Average surface area per ship for cat 1-5 <sup>3)</sup> : - Cat 1 - Cat 2 - Cat 3 - Cat 4 - Cat 5	[m <sup>2</sup> ]	$AREA_{ship}$	1,163 3,231 6,333 10,469 15,640	D
<i>Application factor and leaching rate</i>				
General application factor of the antifouling product	[-]	Fappl	0.95 <sup>2)</sup>	D
Application factor of a booster biocide	[-]	Fappl	0.90 <sup>2)</sup>	D
Leaching rate for ships moving and at berth <sup>1)</sup>	[g.m <sup>-2</sup> .d <sup>-1</sup> ]	kleach		S
Output:				
Total emission	[g.d <sup>-1</sup> ]	$E_{local,water}$		O
Calculation:				
$E_{local,water} = \text{Sum}_{cat\ 1-6\ at\ berth} (AREA_{ship} * N_{ships,berth} * Fappl * kleach) + \text{Sum}_{cat\ 1-6\ moving} (AREA_{ship} * N_{ships,moving} * Fappl * kleach)$				

Tabla 2.18 Tráfico marítimo caso PUERTO COMERCIAL en MAMPEC.

#### 2.3.1.1.4 Mecanismos de movimiento de aguas en entornos costeros.

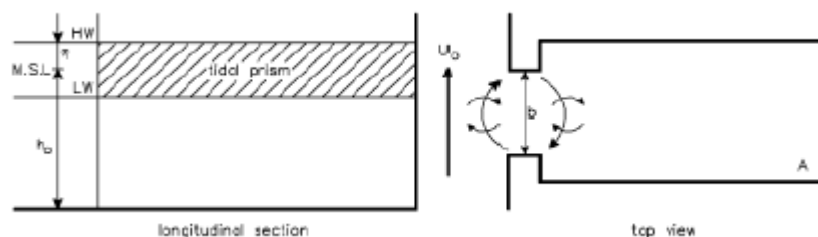
En estuarios, bahías, puertos y en general, en zonas de costa se pueden desarrollar muchos procesos físicos y químicos que influyen de manera importante en la concentración del contaminante en el medio ambiente [61]. El factor más determinante son las condiciones hidrológicas del entorno marino. Tener un buen conocimiento del orden de magnitud de los movimientos hidrológicos de por ejemplo de un puerto en un estuario así como de su entorno ambiental es esencial para predecir la concentración. En general, se dan tres fenómenos que regulan el intercambio de aguas entre el recinto portuario y el estuario:

Corrientes de llenado y vaciado por la marea:

Puerto	Región	Pais	$V_t+V_h$ ( $10^6 \text{ m}^3/\text{marea}$ )	$V_d$ ( $10^6 \text{ m}^3/\text{marea}$ )	$V_e$ ( $10^6$ $\text{m}^3/\text{marea}$ )
<i>Braakman</i>	<i>Mar del Norte</i>	<i>Holanda</i>	5,5	11,0	16,5
<i>Paulina</i>	<i>Mar del Norte</i>	<i>Holanda</i>	13,0	16,1	29,1
<i>Um - Qasr</i>	<i>P. Golfo</i>	<i>Iraq</i>	6,7	7,6	14,3
<i>Port Gardner</i>	<i>Puget Sound</i>	<i>USA (WA)</i>	1,1	6,1	2,2
<i>Presente</i>			2,4	19,0	21,4
<i>Futuro</i>					

Tabla 2.19 Intercambio de aguas y sedimentación en algunos puertos.

Corrientes horizontales Eddy generadas en la entrada al puerto por el paso del flujo principal



HW : nivel de agua superior, LW: nivel de agua inferior. M.S.L: nivel principal del mar,  
 $u_d$  : velocidad de flujo de ría,  $b$ : anchura boca del puerto

Fig 2.9 Prisma de mareas y mecanismos de intercambio horizontal.



Corrientes de circulación vertical generadas en el puerto por diferencias de densidad entre el interior y el exterior del recinto portuario consecuencia del llenado o vaciado del vaso por mareas.

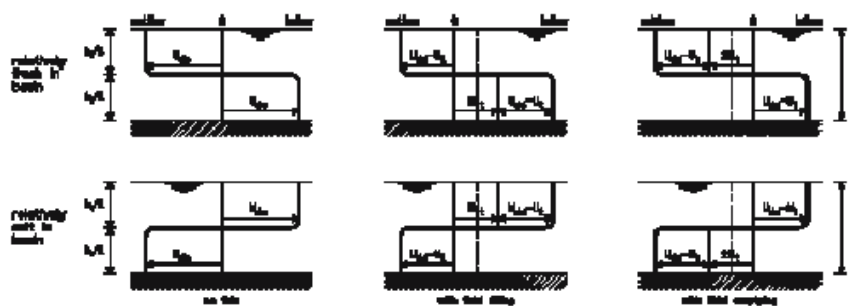


Fig 2.10 Perfiles de flujo vertical por variación densidad agua del puerto.

En algunos casos estos movimientos de aguas se pueden complicar por efectos adicionales de descarga de agua directa del vaso del puerto al estuario ó al mar. Por una parte la descarga tiene un efecto positivo ya que vacía el vaso de puerto, pero por otra parte presenta un efecto negativo porque inicia ó aumenta el intercambio de agua por corrientes de densidad diferente [61]. Incluso puede contribuir a modificar los sedimentos por la contribución del banco de arena en el vaso del puerto.

Los modelos más sencillos de evaluación de riesgo solo incorporan un cambio empírico (REMA, EUSES, Simplebox) ó usan solo el intercambio por mareas. El modelo MAMPEC es una excepción ya que incorpora todos los fenómenos de movimiento de fluidos y dispone de un módulo para cálculo hidráulico separado.

Existen modelos [61] con movimiento de fluidos en 3D, como son *Delf3D*, *Mike-3* ó *Telemac* pero son complejos ya que requieren un alto nivel de conocimiento hidrológico.

### 2.3.1.1.5 Prototipo de entornos ambientales.

En una etapa inicial del proyecto se debe optar entre un modelo genérico para pocos entornos ambientales (con flexibilidad para la adaptación a condiciones locales) ó un modelo para una región específica (basado en modelos existentes para el Mar del Norte, mar Báltico, mar Mediterráneo) [60] [62]. Se contemplan los siguientes prototipos dentro del modelo: puerto comercial, estuario con puerto pequeño, marina, mar abierto y ruta de navegación. A continuación se muestra la geometría y dimensiones de esos prototipos.

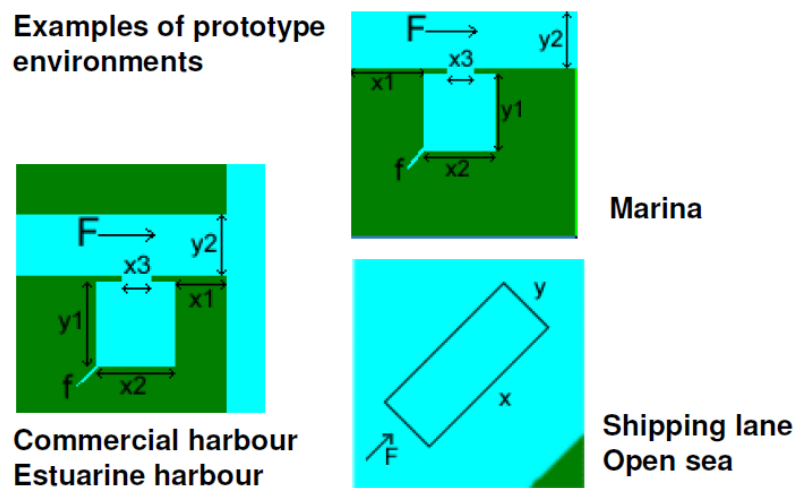


Fig 2.11 Prototipos de entornos ambientales incluidos en MAMPEC.

El puerto comercial está situado en el lateral de un gran estuario de río a una distancia de 2000 m de la desembocadura del río. El puerto en estuario es similar y difiere en dimensiones y el tamaño del puerto. Una marina ó puerto de recreo es un área encerrada situada directamente en la costa. Adicionalmente una marina con poco movimiento de aguas puede ser considerada como un escenario por defecto para simular condiciones con mareas poco intensas (p.e. Mediterráneo, Báltico). También es posible que tanto una marina, como un puerto comercial y un puerto en estuario puedan tener flujos adicionales procedentes de un pequeño río ó sistemas de drenajes urbanos que descargan en las cercanías de los muelles del puerto (indicado como "f" en el dibujo de los prototipos).

Las dimensiones, características hidrológicas y calidad del agua [60] se encuentran recogidas en programa MAMPEC, por defecto son para los distintos escenarios las que se muestran.

Parámetro	Símbolo	Unidad	Puerto comercial	Puerto en estuario	marina	Mar abierto / Línea de navegación
<b>Calidad del agua:</b> Concentración de sedimentos Temperatura Salinidad Org-C en partículas Org-C disuelto pH Concentraciones de fondo	$C_{pm}$ $T$ $S$ $POC$ $DOC$ $pH$ $C$	$mg/L$ $^{\circ}C$ $\%$ $mg/L$ $mg/L$ $mg/L$ $mg/L$	35 15 30 1 2 7,5 0	35 15 34 1 2 7,5 0	35 20 34 1 2 8 0	5 15 34 0,3 0,2 8 0
<b>Sedimento:</b> Velocidad neta de sedimentación Densidad del sedimento Espesor de la capa de mezcla Fracción de carbono orgánico	$vs$ $\rho$ $\delta$ $foc$	$m/día$ $kg/m^3$ $m$ $foc$	1 1000 0,2 0,03	1 1000 0,2 0,03	0,5 (1) 1000 0,1 0,03	0,2 1000 0,1 0,01
<b>Hidrología:</b> Periodo de mareas Altura de la marea Corriente de marea Velocidad flujo ría Ancho de ría Anchura zona costera Profundidad de ría Diferencia densidad Flujo en puerto Diferencia densidad en flujo	$F$ $F_{riv}$ $y_2$ $y_2$ $f$	$horas$ $m$ $m/s$ $m/s$ $m$ $m$ $m$ $kg/m^3$ $m/s$ $kg/m^3$	12,41 1,5 1,5 500 20 0,8 0 0	12,41 1,5 1 500 15 0,4 0 0	12,41 1 (0) 1 (0,2) 400 100(50) 3,5 4,3(1,8)	12,41 0 1
<b>Extensión del puerto:</b> Distancia a la bocana Longitud Anchura Profundidad de puerto Anchura a la entrada del puerto Profundidad a la entrada puerto Intercambio agua(% por marea)	$x_1$ $x_2$ $y_1$ $x_3$	$m$ $m$ $m$ $m$ $m$ $m$ $m$	2000 10000 2000 20 5000 20 65	1000 5000 1000 15 2500 15 80	400 400 3,5 100(50) 3,5 4,3(1,8)	
<b>Area mar abierto:</b> Longitud Anchura Profundidad	$X$ $y$	$m$ $m$ $m$				20000 10000 20

Tabla 2.20 Características entorno ambiental puerto comercial MAMPEC.

El escenario de emisión para el caso concreto de un puerto comercial y con los valores que por defecto toma MAMPEC [60] [62] se presentan a continuación:

Variable/parameter	Unit	Symbol	Value	S/D/O/P
<b>Input</b>				
<i>Dimensions of the environmental compartment (harbour lay-out)</i>				
Distance from mouth	[m]	LENGHTm-h	1,000	D
Length	[m]	LENGTHch	5,000	D
Width	[m]	WIDTHch	1,000	D
Depth of harbour	[m]	DEPTHch	15	D
Harbour entrance width	[m]	WIDTHent	2,500	D
Harbour entrance depth	[m]	DEPTHent	10	D
Height dam harbour entr.	[m]	HEIGHTdam	0	D
Width dam harbour entr.	[m]	WIDTHdam	0	D
<i>Water quality</i>				
Silt concentration	[g.m <sup>-3</sup> ]	Csilt	35	D
Temperature	°C	TEMP	15 <sup>1)</sup>	D
Salinity	‰	SALINITY	34	D
Particular organic carbon	[g.m <sup>-3</sup> ]	POC	1	D
Dissolved organic carbon	[g.m <sup>-3</sup> ]	DOC	2	D
pH	-	pH	7.5	D
<i>Hydrology</i>				
Tidal period	[h]	Ttidal	12.41	D
Tidal height	[m]	HEIGHTtidal	1.5	D
River flow velocity	[m.s <sup>-1</sup> ]	CURRENTriver	1.0	D
Depth of river	[m]	DEPTHriver	10	D
Density difference	[kg.m <sup>-3</sup> ]	RHODiff	0.4	D
Flush in harbour	[m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> ]	FLOWriver	0	D
Density difference of flush	[kg.m <sup>-3</sup> ]	RHODiff,flush	0	D
<b>Output:</b>				
The average dissolved concentration in water (including both the freely dissolved and the DOC-bound fraction)	[g.m <sup>-3</sup> ]	Clocal_initial <sub>water, diss</sub>		O
<b>Calculation:</b>				
Calculations with the MAM-PEC model <sup>2)</sup>				

Tabla 2.21 Puerto comercial: escenario de emisión para el cálculo concentración biocidas AF en agua de mar según presentación MAMPEC.

Para el caso de ruta de navegación y mar abierto los prototipos desarrollados derivan de las condiciones de la plataforma continental de holandesa en el Mar del Norte. Como ya se ha comentado, la hidrología de los puertos viene determinada por flujos de ríos en su caso, acción de las mareas y diferente densidad entre las masas de agua. Se debe especificar las dimensiones de diques ó esclusas, caso de que existan en la bocana del puerto ya que ello alterará de manera considerable el régimen de mareas.

En estuarios el modelo hidrodinámico puede ser estratificado, ya que puede haber una capa superior de agua dulce ó salobre moviéndose hacia el mar y agua salada moviéndose aguas arriba y haciendo una especie de efecto cuña. Esta estratificación de corrientes afecta fuertemente a la captura de materia suspendida por el sedimento y a la distribución de los compuestos químicos entre la ría y el mar.

El modelo SILTHAR desarrollado por Delft Hydraulics para simular la dinámica de los sedimentos y los procesos de intercambio de corrientes en puertos y estuarios se aplica en MAMPEC para permitir un cálculo con condiciones realistas de intercambio de volúmenes de agua y transporte de partículas de materia [60].

La hidrología en los escenarios de mar abierto y ruta de navegación está gobernada por corrientes remanentes.

En función de las dimensiones elegidas para los entornos ambientales el módulo DELWAQ de MAMPEC crea una rejilla. Para puertos esta rejilla es de 10 x 10. Para el río y recintos costeros el número de celdas de la rejilla depende de las dimensiones que se hayan tomado como datos de entrada del modelo. El tamaño de las células de la rejilla es función de las dimensiones del puerto. A partir de aquí MAMPEC define un campo de flujo que determina los intercambios de corriente entre las diversas celdas de la rejilla. A partir de estos volúmenes de control se calcula de forma separada la hidrología y el transporte y distribución de los compuestos químicos.

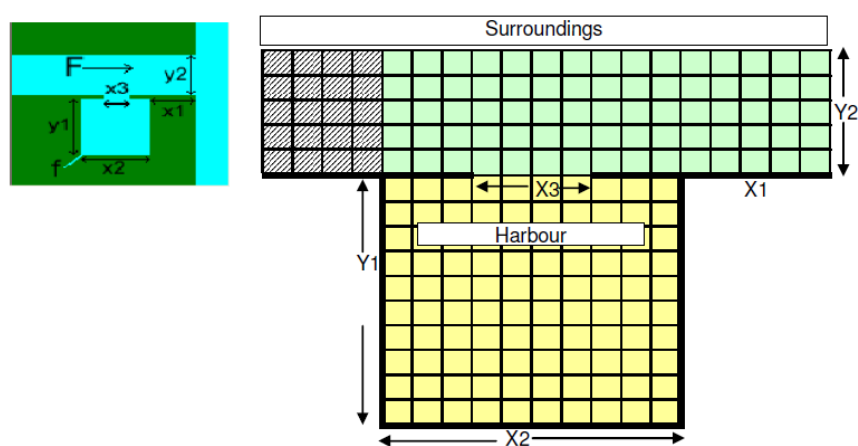


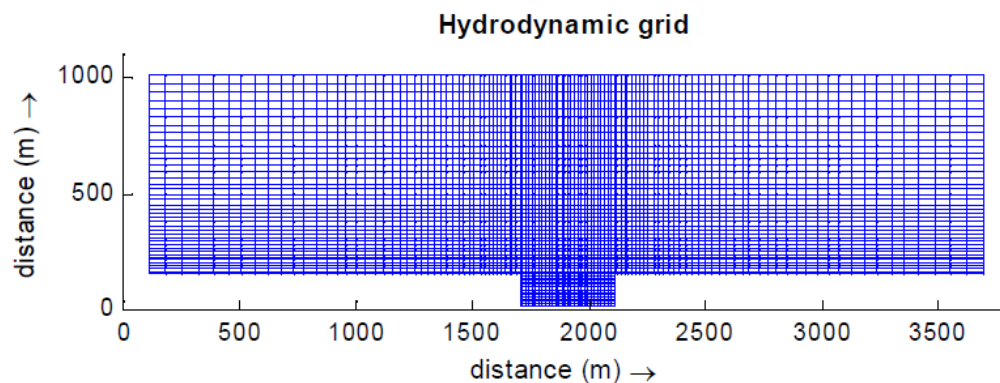
Fig 2.12 Mallado para el cálculo de concentraciones.

El cambio global de de corrientes y materia para un puerto o una marina se calcula basándose en los entornos propuestos y representados en la pantalla: *Environment* como  $m^3/marea$  y % de intercambio por ciclo de marea. El usuario tiene la opción de invalidar los datos de intercambio de caudales de agua y sustituirlos por parámetros determinados en condiciones locales específicas.

Los prototipos de entornos ambientales muestran diferencias importantes en los parámetros de calidad del agua. Las zonas costeras y los estuarios tienen unas concentraciones mucho más elevadas de materia en suspensión, DOC y nutrientes comparando con mar abierto y normalmente tienen intensos gradientes de salinidad.

Los gradientes salinos ejercen un efecto intenso en la densidad que condiciona los intercambios de masas de agua en estuarios, movimiento de materia en suspensión con contaminantes adsorbidos y especiación de elementos traza. En este modelo el gradiente de salinidad se ha construido con un parámetro que describe la diferencia de densidad entre agua de río y agua de mar.

Los cinco entornos ambientales que el modelo proporciona no pueden ser cambiados ó editados por el usuario. Existe la posibilidad de definir nuevos entornos ambientales que se adapten a situaciones específicas.



*Fig 2.13 Modelización de la distribución del biocida en puerto y alrededores.*

### 2.3.1.2 Propiedades y distribución del compuesto en entorno marino.

El programa MAMPEC dispone de un cuadro para introducir propiedades físico-químicas y propiedades medioambientales que caracterizan la naturaleza del compuesto y su comportamiento en el entorno ambiental. Para la degradación del compuesto se puede optar por valores basados en DT50 (Vida-media en días) ó valores basados en constante de velocidad (l/día) [57].

Los parámetros de entrada en MAMPEC para el modelado de procesos químicos son similares a los del modelo muy conocido EUSES. Se recomienda al usuario que se utilicen datos físico-químicos adecuadamente evaluados y validados, como los disponibles en bases datos como EINECS, IUCLID, AQUIRE, DOSE, AQUAPOL, publicaciones diversas [66] [67] o bases de datos específicas como *CLogP Starlist* para  $K_{ow}$  [68]. Los criterios para la evaluación de la calidad de los datos se encuentran extensamente documentados en *Technical Guidance Document on Risk Assessment in support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for new notified substances Commission Regulation (EC) No 1488/94 on Risk Assessment for existing substances Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council concerning the placing of biocidal products on the market Part II. Chapter 3 Environmental Risk Assessment PART III Chapter 4 Use of (Quantitative) Structure Activity Relationships ((Q)SARs)* [64].

Bases de datos físico-químicos y propiedades medioambientales.

Las propiedades físico-químicas se pueden obtener a partir de RAIS

[http://rais.ornl.gov/cgi-bin/tools/TOX\\_search?select=chem\\_spef](http://rais.ornl.gov/cgi-bin/tools/TOX_search?select=chem_spef)

Las toxicológicas se pueden consultar en:

[http://rais.ornl.gov/cgi-bin/tools/TOX\\_search?select=chem](http://rais.ornl.gov/cgi-bin/tools/TOX_search?select=chem)

Otras fuentes consultadas [69]:

<http://www.epa.gov/athens/research/regsupport/properties.html>

<http://www.epa.gov/superfund/sites/npl/hrsres/tools/scdm.htm>

- IUCLID
- Base datos Mampec.
- Base datos REMA
- National Library of Medicine HSDB Database

*Parámetros requeridos por el modelo para cada sustancia:*

- Peso molecular ( $M_w$ , g/mol)
- Solubilidad en agua  $S_w$  a 20 °C (g/m<sup>3</sup>)

*Para compuestos orgánicos:*

- Presión de vapor ( $P_v$ ) a 20 °C (Pa)
- Coeficientes de reparto:  $K_{oc}$ , BCF, y/o  $K_{ow}$
- Constante de Henry (H) a 20 °C (Pa·m<sup>3</sup>/mol)
- Constantes de degradación a 20 °C especificadas como:
- Fotólisis en columna de agua (l/d)
- Hidrólisis abiótica en columna de agua (l/d)

- Biodegradación en columna de agua (l/d)
- Degradación abiótica en sedimento (l/d)
- Biodegradación en sedimento (l/d)

*Para metales pesados:*

- Coeficiente de partición  $K_d$  (L/kg)

*Para la estimación de coeficientes de partición desconocidos (compuestos orgánicos)*

- Temperatura de fusión ( $T_m$ ) en °C
- Constante de disociación ( $pK_a$ )

Cuando solo se dispone de una limitada cantidad de datos físico-químicos [57] como  $T_m$ ,  $S_w$ ,  $M_w$ ,  $P_v$ ,  $pK_a$  el programa dispone de un módulo QSAR [60] para la estimación de  $K_{ow}$ ,  $H$  y  $K_{oc}$ . Es importante destacar que esta opción solo proporciona una gruesa aproximación al orden de magnitud de la variable a estimar. Para el caso de la estimación de  $K_{ow}$  existen métodos de cálculo más sofisticados basados en QSAR como CLogP ya mencionados.

También se dispone de otro software de US EPA, como EPIWIN [60] combina funciones de bases datos y software de estimación de propiedades.

A través de la pantalla de datos de los compuestos se puede acceder a los módulos de cálculo siguientes:

*Aproximación para el cálculo del coeficiente partición octanol-agua  $K_{ow}$  [60]*

Para  $T_m < 25$  °C:  $\log K_{ow} = 4.62 - 0.72 \log(S_w)$

Para  $T_m > 25$  °C:  $\log K_{ow} = 4.81 - 0.77 [\log(S_w) + 0.0032(T_m - 25)]$

*Cálculo de la constante de Henry:*

$$H = M_w \cdot P_v / S_w$$

*Estimación y corrección de coeficiente de reparto  $K_{oc}$  [60]*

$$K_{oc} = K_{ow} \cdot f_{nd}$$

$f_{nd}$  es la fracción no disociada calculada por  $1/[10(pH-pK_a)+1]$

A través de la aplicación DELWAQ-2D considerando estado estacionario se definen los balances de masas en la columna de agua y en la capa de sedimento para cada una de las celdas definidas en la rejilla definida para el estudio del estado del sistema.

Algunas propiedades dependen fuertemente de las condiciones ambientales como la fotólisis y la hidrólisis. A continuación se expone el balance de masas y las ecuaciones que lo definen.



### 2.3.1.2.1 Distribución del biocida en columna de agua.

El balance de masas en la columna de agua de un compartimento ambiental en estado estacionario se describe como [60]:

***Carga + entradas - salidas – sedimentado - volatilización - descomposición = 0***

$$L + Q_i \cdot C_i - Q_o \cdot C_t - F_s \cdot P \cdot f_{df} \cdot C_w - rv \cdot f_{df} \cdot C_w \cdot V_w - r_w \cdot C_w \cdot V_w = 0$$

con:

$F_s = v_s \cdot S_s \cdot f_c \cdot A_w$  para compuestos orgánicos

$F_s = v_s \cdot S_s \cdot A_w$  para metales

En la cual:

$A_w$  = área de la superficie del compartimento ( $m^2$ )

$C_t$  = concentración total en la columna de agua ( $g \cdot m^{-3}$ )

$f_{df}$  = fracción disuelta libre

$f_c$  = para compuestos orgánicos: fracción de carbono orgánico de sólidos en suspensión.

$F_s$  = carga de carbono orgánico fijada en suspensión ( $g \text{ OC} \cdot \text{día}^{-1}$ )

$L$  = carga del compuesto ( $g \cdot \text{día}^{-1}$ )

$P$  = para compuestos orgánicos: coeficiente de partición  $K_{oc}$  ( $10^{-6} \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ OC}$ ), para metales  $K_d$  ( $\text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

$Q_o$  = flujo total saliente ( $m^3 \cdot \text{día}^{-1}$ )

$Q_i$  = flujo total entrante ( $m^3 \cdot \text{día}^{-1}$ )

$C_i$  = concentración total en el flujo entrante ( $g \cdot m^{-3}$ )

$rv$  = índice de volatilización rate ( $\text{día}^{-1}$ )

$r_w$  = velocidad de descomposición total de primer orden ( $\text{día}^{-1}$ )

$S_s$  = concentración de sólidos en suspensión ( $g \cdot m^{-3}$ )

$v_s$  = velocidad neta de sedimentación ( $m \cdot \text{día}^{-1}$ )

$V_w$  = volumen de agua ( $m^3$ )

Algunos parámetros de la ecuación de balance de masas son parámetros agregados, que a su vez se cuantifican por relaciones algebraicas sencillas.

La carga  $L$  representa las emisiones de los biocidas *antifouling* que descargan al medio. Se especifican en el panel de entrada datos para emisión. Se asume que las emisiones se distribuyen de forma uniforme en las celdas de la rejilla a lo largo del puerto ó marina.

En el caso de ruta de navegación, se asume que se ubica en la parte central de las celdas de la rejilla.

El flujo total saliente  $Q_o$  puede ser la suma de varios flujos como son los de aguas abajo ó compartimentos adyacentes.

Los detritus provenientes del fitoplancton que precipitan al fondo se incluyen como parte de la materia suspendida que se deposita, expresado en unidades de carbono orgánico (OC).

### 2.3.1.2.2 Distribución del biocida en la capa de sedimento.

Para determinar la concentración del contaminante en la capa de sedimento superior se define una capa de sedimento de mezcla completa (homogénea) con una densidad  $\rho$  y un espesor  $\delta$  [60].

Asumiendo como hipótesis que la influencia en el sedimento del flujo saliente para con todas las capas del mismo es igual, la ecuación de balance de masas para la capa superior en las hipótesis es:

$$\frac{dC_m}{dt} = \frac{F}{\rho\delta} \cdot C_p - C_m \left( \frac{F}{\rho\delta} + k \right)$$

donde:

$F$  = flujo de sedimentación de materia en suspensión ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) =  $v_s \cdot S_s$

$C_m$  = concentración de contaminante en la capa superior de sedimento (mg/kg)

$C_p$  = concentración de contaminante en la materia en suspensión (mg/kg)

$\rho$  = densidad de la capa superior de sedimento seca ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$k$  = velocidad de descomposición del contaminante en el sedimento ( $\text{d}^{-1}$ )

$\delta$  = espesor de la capa superior mezclada homogénea del sedimento (m)

En caso de estado estacionario ( $dC_m/dt = 0$ ) y a una velocidad de descomposición cero ( $k=0$ ), en estas condiciones la concentración de contaminante adsorbida en la materia en suspensión es igual a la concentración del mismo en el sedimento. Esta aproximación es la que habitualmente emplea MAMPEC.

Si se resuelve esta ecuación diferencial, asumiendo una concentración inicial en el sedimento de cero y que  $C_p$  es constante a lo largo del tiempo se obtiene:

$$C_m(t) = \frac{\frac{F}{\rho \cdot \delta}}{\frac{F}{\rho \cdot \delta} + k} \cdot C_p \left( 1 - e^{-\left(\frac{F}{\rho \delta} + k\right)t} \right)$$

La densidad del sedimento depende de las características edafológicas del entorno ambiental. Para un sedimento arenoso, la densidad tiene un valor de  $1.500 \text{ kg/m}^3$  y para un sedimento con lodos el valor es de  $500 \text{ kg/m}^3$ . Para obtener una primera estimación de la velocidad de sedimentación neta, anualmente una cantidad de material dragado del puerto se clasifica en función de la concentración de material en suspensión. Suponiendo de cantidad de material fino dragado de  $500 \text{ kTm}$  sobre peso en seco por año en un área de entorno a  $50 \text{ km}^2$ , con una concentración media de materia en suspensión de aprox.  $50 \text{ g/m}^3$  resulta una velocidad de sedimentación neta de aprox.  $0,5 \text{ m/día}$ .

El espesor de la capa superior de mezcla homogénea depende de las condiciones físicas locales, actividades humanas (p.e. dragado, limpieza de fondos, etc.) y de la actividad biológica. Los valores habituales en estuarios varían entre 0,1 m a 0,5 m de espesor. Se ha determinado como una media de valores anuales y para escalas de tiempo en procesos de sedimentación del orden de décadas.

### **2.3.1.2.3 Partición y exposición. Concentraciones de equilibrio.**

El reparto entre la fase disuelta y partículas en suspensión afecta a la reducción y distribución del contaminante así como a la exposición de los organismos a dicha sustancia. El reparto [60] se formula de acuerdo al concepto de equilibrio de los coeficientes de partición.

La concentración total de un contaminante orgánico es la suma de tres contribuciones:

$$C_t = (f_{poc} + f_{doc} + f_{df}) \cdot C_t$$

Donde:

$C_t$  = concentración total ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )

$f_{poc}$  = fracción adsorbida por la parte orgánica de la material en suspensión

$f_{doc}$  = fracción adsorbida por la materia orgánica disuelta

$f_{df}$  = fracción libre en disolución

Toda la materia orgánica se expresa como cantidad de carbono. Estas fracciones se pueden obtener de un coeficiente de partición definido como:

$$P = C_p / (f_{df} \cdot C_t)$$

Donde:

$C_p$  = concentración de partículas ( $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  OC)

$P$  = coeficiente de partición ( $\text{m}^3\cdot\text{g}^{-1}$  OC =  $10^{-6}$   $\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$  OC)

El coeficiente de partición ( $P$ ) está normalmente disponible como  $K_{oc}$  ( $\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), el factor de conversión necesario para obtener  $P$  es de  $10^{-6}$

Las fracciones quedan de la forma:

$$f_{df} = 1 / (1 + P \cdot C_{toc})$$

$$f_{poc} = (1 - f_{df}) \cdot C_{poc} / C_{toc}$$

$$f_{doc} = (1 - f_{df}) \cdot X_{doc} \cdot C_{doc} / C_{toc}$$

$$C_{poc} = f_{oc} \cdot S_s$$

$$C_{toc} = C_{poc} + X_{doc} \cdot C_{doc}$$

Donde:

$C_{poc}$  = concentración de carbono orgánico en partículas en suspensión

$C_{doc}$  = concentración de carbono orgánico disuelto ( $g\ OC \cdot m^{-3}$ )

$C_{toc}$  = concentración de carbono orgánico total ( $g\ OC \cdot m^{-3}$ )

$f_{oc}$  = fracción de carbono orgánico en sólidos en suspensión

$S_s$  = concentración en sedimentos en suspensión ( $g \cdot m^{-3}$ )

$X_{doc}$  = Eficiencia relativa de adsorción del carbono orgánico en partículas.

Combinando estas fracciones con la concentración total se nos muestran las probables concentraciones de exposición en agua y sólidos en partículas.

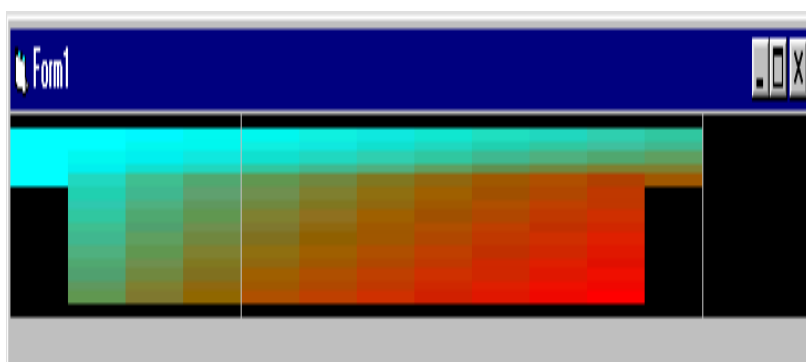
Para metales pesados se usan formulaciones parecidas con los parámetros adecuados, pero la adsorción se considera relativa a la masa total de sedimento en suspensión en vez de a su parte orgánica.

#### **2.3.1.2.4 Concentraciones de fondo.**

Una vez completadas las pantallas de entrada de datos de entorno ambiental, compuesto y escenario de emisión el usuario puede especificar la concentración de fondo en su caso, por ejemplo para el cobre [60]. La concentración de fondo tiene una influencia especialmente significativa en los cálculos para escenarios como línea de navegación y mar abierto; donde existe un mezclado con grandes masas de agua. En los escenarios por defecto el valor tomado es cero.

### 2.3.1.2.5 Resultados obtenidos y presentaciones MAMPEC.

A los datos obtenidos del modelo [60] se les asigna automáticamente un único nombre basado en el entorno ambiental, el compuesto y el escenario de emisión seleccionado. Queda almacenado en la base de datos del modelo con el valor de concentración de fondo que se haya asignado. Para cada una de las celdas de la rejilla los valores esperados de concentraciones en estado estacionario serán calculados y almacenados en archivos temporales. El resultado es una distribución de concentraciones en el entorno ambiental especificado como se muestra a continuación para un puerto comercial.



*Fig 2.14 Presentación MAMPEC de distribución relativa de concentraciones en escenario puerto comercial.*

El programa nos determina el valor medio, la mediana ó percentil 50, el percentil 95, el mínimo y el máximo de concentración calculado para una sección del puerto para concentración en disolución ( $\mu\text{g/L}$ ), concentración en materia en suspensión y en sedimento ( $\mu\text{g/g}$  carbono orgánico sobre peso en seco), concentración total en agua ( $\mu\text{g/L}$ ) tanto en puerto como en alrededores [60].

Como el proceso de mezclado y homogeneización del sedimento es lento el lograr el estado estacionario puede llevar años e incluso décadas por lo cual el modelo calcula concentraciones en sedimento en diferentes períodos de tiempo (1-2-5-10 años).

Para la mayoría de los compuestos orgánicos las condiciones de estado estacionario se alcanzan dentro de este margen de tiempo. Sin embargo, para algunos compuestos con baja degradación en sedimentos como TBTO, o ausencia de degradación como cobre total, puede significar márgenes de tiempo mucho más amplios. Algunas versiones de MAMPEC tienen la posibilidad de presentar un gráfico de distribución espacial de datos e incluso un módulo para simular la especiación del cobre de acuerdo a un modelo de 3-ligando propuesto en un estudio sobre especiación del cobre en ambientes marinos.

En la pantalla de MAMPEC siguiente se observa un ejemplo de los cálculos obtenidos tanto para "puerto" como para "alrededores" del mismo [57]:

The screenshot shows the 'MAMPEC Result screen' with a menu bar (File, Settings, Help) and a 'Run' section. The 'Run' section includes a 'Filter' input, a 'Refresh list' button, and a dropdown menu showing 'Default commercial harbour Advanced Photolysis (Test) Default Commercial Harbour Biocide 100%'. Below this is a 'Delete run' button. The main area is divided into 'Information' and 'Memo' sections. The 'Information' section displays the following data:

Environment	Default commercial harbour
Compound	Advanced Photolysis (Test)
Emission	Default Commercial Harbour Biocide 100%
Load	12230.625 g/d
Background conc.	0.00E+00 ug/l

The 'Memo' section is empty, with an 'Update memo text' button below it. Below the 'Information' and 'Memo' sections are two radio buttons: 'Harbour' (selected) and 'Surroundings'. The 'Results' section displays a table of concentrations for different parameters, with units in ug/l or ug/g dw. The 'Sediment after' dropdown is set to '10 y'.

Results	Total conc.	Dissolved	Suspended matter	Sediment after
Maximum concentration	7.46E-02 ug/l	7.36E-02 ug/l	2.10E-02 ug/g dw	4.41E-07 ug/g dw
95 % concentration	7.19E-02 ug/l	7.09E-02 ug/l	2.03E-02 ug/g dw	4.25E-07 ug/g dw
Average concentration	3.26E-02 ug/l	3.22E-02 ug/l	3.21E-03 ug/g dw	1.93E-07 ug/g dw
Median concentration	1.55E-02 ug/l	1.53E-02 ug/l	4.38E-03 ug/g dw	9.18E-08 ug/g dw
Minimum concentration	2.99E-03 ug/l	2.95E-03 ug/l	8.43E-04 ug/g dw	1.77E-08 ug/g dw

At the bottom of the screen are 'Cancel' and 'Print ...' buttons.

Fig 2.15 Presentación MAMPEC pantalla resultados.

En la imagen siguiente se ilustra para MAMPEC, la **pantalla principal de entrada de datos** donde se debe concretar [57]: *Entorno ambiental, Compuesto, Emisión, concentraciones de fondo es su caso, etc.*

The screenshot shows the 'MAMPEC - Run definition and calculation' window. It features a menu bar with 'File', 'Settings', and 'Help'. The main area contains several input fields and buttons:

- Environment:** A dropdown menu showing 'OECD-EU Commercial harbour' with 'Edit ...' and 'Delete' buttons.
- Compound:** A dropdown menu showing '(new)' with 'Edit ...' and 'Delete' buttons.
- Emission:** A dropdown menu showing '(new)' with 'Edit ...' and 'Delete' buttons.
- Background concentration:** A text input field with '0' and a unit 'ug/l'.
- Memo:** A large text area with a 'Clear' button.

At the bottom, there is a summary section with read-only fields for Environment, Compound, Emission, Load (0 g/d), and Background concentration (0 ug/l). To the right of this section are 'Cancel' and 'Start Calculation' buttons. A small diagram on the right side of the window shows a rectangular area with dimensions  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $y_1$ , and  $y_2$ , and a force vector  $F$  acting on it.

Fig 2.16 Pantalla principal MAMPEC.

Ejemplos de pantalla típica de MAMPEC para la introducción de datos [57]:

**MAMPEC Estuarine harbour definition**

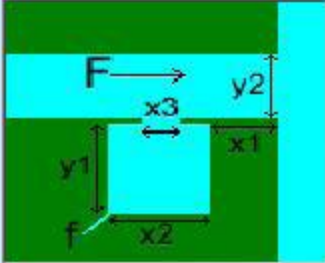
File Settings Help

### Estuarine harbour - definition

**Description**

Default estuarine harbour

**Reference**



**Environmental conditions**

Tidal period	12.41	hour
Silt concentration	35	mg/l
POC concentration	1	mg OC/l
DOC concentration	2	mg/l
Chlorophyll	3	ug/l
Salinity	34	s.e.
Temperature	15	o C
Latitude	50	degrees NH
pH	7.5	
Depth mixed sediment layer	0.2	m
Sediment density	1000	kg/m3
Fraction organic carbon in sediment	0.03	
Nett sedimentation velocity	1	m/d

**Layout**

Length	x1	1000	m	x2	5000	m
Width	y1	1000	m	y2	500	m
Depth		15	m			
Mouth width	x3	2500	m			
Flow velocity (F)		1	m/s			

**Exchange volume**

6.0262E+07 m3 / tide

80.35 % / tide

Calculate exchange volume :

Fig 2.17 Presentación MAMPEC para puerto en estuario.



Pantallas MAMPEC tipo para definición de **características del biocida AF** y del **tipo de emisión** [57]:

**Compound definition Advanced Photolysis (Test)**

File Settings

**Required input**

Compound description: Advanced Photolysis (Test)

Compound name: Advanced Photolysis (Test)

Molecular mass: 317.7 (g/mol)

Saturised vapour pressure at 20 °C: 1.0E-06 (Pa)

Solubility at 20 °C: 6.3E+00 (g/m3)

☐ Metal ☒ Organic compound

☐ Copper compound

**Depth and 24 h averaged degradation rates**

	Water	Sediment		Water	Sediment
Degradation rate - abiotic - at 20 °C	3.82E-02	8.13E+00 (1/day)	<input checked="" type="checkbox"/> Use Advanced ...	1.81E+01 d	8.49E-02 d
Degradation rate - photolytic - at 20 °C	9.2E-01	0.0E+00 (1/day)		7.5E-01 d	0 d
Degradation rate - biological - at 20 °C	1.76E-01	6.3E-01 (1/day)		3.92E+00 d	1.1E+00 d
Kd (only for metals)	0.0	(m3/kg)			

**Parameters which can be estimated (required for organic compounds)**

Octanol-water partition coefficient Kow: 0.9 (10 log Kow)

Partition coefficient Koc: 4.0 (10 log Koc (l/kgOC))

Henry's constant at 20 °C: 5.0E-05 (Pa.m3/mol)

**Additional information, needed only when using estimate missing values**

Estimate missing values

Melting temperature: 260.0 °C

Acid dissociation constant pKa: 0.0 (-)

References:

Cancel OK

Fig 2.18 Presentación MAMPEC definición biocida AF.

**MAMPEC prototype - Emission**

File Settings Help

**Specify ...**

Description: Default Commercial Harbour TBT

Emission: 19569 g/d

by moving ships: 1557.12 g/d

by ships at berth: 18011.88 g/d

Reference:

**or calculate**

More classes .....

	Class 1	Class 2	Class 3	Class 4	Class 5	
Length class	0-10	10-50	50-100	100-150	150-200	m
Surface area	20	120	450	3061	5999	m2
# Ships at berth	0	0	57	25.5	24.5	/d
# Ships moving	0	0	8.75	2.15	2.05	/d
Application factor	0	100	100	100	100	%

Leaching rate (at berth): 4 ug/cm2/d

Leaching rate (moving): 4 ug/cm2/d

Calculate emission

Cancel OK

Fig 2.19 Presentación MAMPEC prototipo de emisión.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION.

#### 3.1. Índices de Riesgo prospectivos para medio ambiente.

##### 3.1.1. Clasificación PBT (Persistencia, Bioacumulación, Toxicidad) basada en criterios Canada Environmental Pollution Agency (CEPA).

Define una escala de puntuación basada en triada: Persistencia, Bioacumulación y Toxicidad como indicativos más definitorios del riesgo que para un medio ambiente dado, en este caso marino, representa la introducción de un biocida AF en un ecosistema acuático.

Los valores que pueden tomar cada uno de los parámetros de esta escala son:

Valor 0, valor 1, valor 2, valor 3 y valor 4

Donde 0 representaría el menor riesgo y 4 representaría el mayor riesgo. En función de esta clasificación CEPA asigna estos rangos para cada parámetro:

##### ***Persistencia:***

Aire  $\geq 2$  días, agua y suelo  $\geq 182$  días, sedimentos  $\geq 365$  días (PUNT. 4)

Aire  $\geq 1$  y  $< 2$  días, agua y suelo  $\geq 60$  días, sedimentos  $\geq 60$  días (PUNT. 3)

Aire  $\geq 12$  horas a  $< 1$  día, agua y suelo  $\geq 30$  a  $< 60$  días, sedimentos  $\geq 30$  a  $< 60$  días (PUNT. 2)

Aire  $\geq 6$  horas a  $< 12$  horas, agua y suelo  $\geq 14$  a  $< 30$  días, sedimentos  $\geq 14$  a  $< 30$  días (PUNT. 1)

Aire  $< 6$  horas, agua y suelo  $< 14$  días, sedimentos  $< 14$  días (PUNT. 0)

##### ***Bioacumulación:***

BCF/BAF  $\geq 5000$  ó  $\log K_{ow} \geq 5$  (PUNT. 4)

BCF/BAF  $\geq 1000$  a  $< 5000$  ó  $\log K_{ow} \geq 4$  a  $< 5$  (PUNT.3)

BCF/BAF  $\geq 500$  a  $< 1000$  ó  $\log K_{ow} \geq 3$  a  $< 4$  (PUNT.2)

BCF/BAF  $\geq 50$  a  $< 500$  ó  $\log K_{ow} \geq 2$  a  $< 3$  (PUNT.1)

BCF/BAF 0 a  $< 50$  ó  $\log K_{ow} < 2$  (PUNT. 0)

### Toxicidad:

Muy Tóxico  $\leq 0,1$  mg/ L como EC(50)<sub>48h</sub> (PUNT. 4)

Altamente tóxico  $\geq 0,1$  y  $\leq 1$  (PUNT. 3)

Moderadamente tóxico  $\geq 1$  a  $\leq 10$  (PUNT. 2)

Ligeramente tóxico  $\geq 10$  a  $\leq 100$  (PUNT. 1)

Prácticamente No Tóxico  $\geq 100$  mg/L (PUNT. 0)

### Clasificación aditiva:

Biocida	Toxicidad aguda EC(50) <sub>48h</sub> Dp.Mg.	Toxicidad Crónica NOEC	BCF (fish) Bioacumulación	Log Kow	Persistencia (vida media) T ½	Biodegradación (L/día)	Coefici. adsorción (Koc) (Kd)	Leach Rate / conc. pintura	Solub H <sub>2</sub> O (20-25°C) Report Envir.conc.	Eficacia vs. espec.mar	Baremación Riesgo (Ptos.) (PBT Canadá)
<b>TBTO</b>	4,6 µg/L <b>4 ptos.</b>	(21d.) Daph.mag.: 0,078 µg/L a 0,16 µg/L	3990 L/Kg (RAIS) hasta 10000 L/Kg(o.f.)	3,84 <b>3 ptos.</b>	w= 16,8 dias sed.=493 dias HLsea w.=9dias HL sed.=162dias <b>4 ptos.</b>	Deg.Bio.(20°C)w =0,041L/día Deg.Bio.(20°C)sed.= 0,0014 L/día	8000 Log Koc: 7,57 Koc: 4,6	0,1 µg/cm2/día a 5µg/cm2/día LRmed:2,5	4 mg/L	Barnacles ,algas y moluscos + eficaz	<b>11</b>
<b>DBTDC</b>	0,55 mg/L <b>3 ptos.</b>	(21d.) Daph.mag.: 0,015 µg/L	4,97 L/Kg hasta 50	1,56 (1,89) <b>1 pto.</b>	W lake = 150dias (IUCLID) <b>3 ptos.</b>	Conc.ini.:4,2mg/día , 20dias:0% 24dias:2,4% ; 28dias:5,5%	1860 Koc: 1,86	2,5 µg/cm2/día a 4 µg/cm2/día	320 mg/L	Biocida – eficaz TBT	<b>07</b>
<b>DIURON</b>	1,40 mg/L <b>2 ptos.</b>	(21d.) Inv.acuat.: 0,096 mg/L  < 0,2 mg/L	14 L/Kg (RAIS) Log BCF: 1,4 a 2,16	2,68 (2,82) (2,78) <b>1 pto.</b>	W=31,4 dias  <b>2 ptos.</b>	Deg.Bio.(20°C) = 0,022 L/día  Limitada fotólisis , no biodegradable	109 logKoc:2,6 Koc: 3,4	68mg/m2/día ó 0,8 a 3,3 µg/cm2/día  5g/L a 80g/L	42 mg/L  13 - 1000 ng/L	Biocida contra musgos y algas	<b>05</b>
<b>Piritionato Zn (omadine)</b>	106 µg/L EC50 entre 4,7 ppb y 400 ppb (camarón) <b>3 ptos.</b>	(21d.) Inv. acuáticos 7,8 µg/L	Baja bioacumul. Muy poco persistente.	0,97  <b>0 ptos.</b>	HLw.abiotic =18,1 dias  HL w.sea =15 dias (Arch.Chemical) <b>1 pto.</b>	Deg.Abiotic.w.=0,038 Deg.Photo.w.=0,92 Deg.Bio.w.=0,176 Deg.Abiotic.sed.=8,13 Deg.Biotic.sed.=0,63 Fotólisis HL½ < 1 hora Biodegra.: 4 horas	Koc: 4,0 Kocs of 780-2350 in soils and 3600-10600 in the sediments	2,5 µg/cm2/día a 3,3 µg/cm2/día  2 – 4%	< 30 mg/L	Fungicida y algicida para soft fouling.	<b>04</b>
<b>Cobre Oxido</b>	5 mg/L <b>3 ptos.</b>	(21 d.) Inv.acuáticos 10 µg/L	400-90000 1000 (IUCLID)	Biotic Ligand model  <b>2 ptos</b>	  <b>4 ptos.</b>	Muy persistente De 10 a 100 mg cobre/Kg sedimento como valores de fondo.	Kd: 30 m <sup>3</sup> /Kg	20 - 50 µg/cm2/d.	<0,007 mg/L Conc. media aprox. 7 µg/L(Cu2+) puertos y marinas	Biocida para hard fouling	<b>09</b>
<b>DCOIT (seanine)</b>	0,0052 mg/L, de 2 – 1300 µg/L <b>4 ptos.</b>	(21 d.) Inv.acuáticos 2,82 µg/L, de 0.6 – 15 µg/L	14 L/Kg	log Pow=3,59 ( 2,85) <b>2 ptos.</b>	HL s.w.=1 dia HL sed.= 0,04 d. <b>1 pto.</b>	Deg.Abiotic.w.=0,05 l/d. Deg. Biolog. w.= 16,5 l/d.	Koc:15000 Log Koc: 4,19	2,5 µg/cm2/día, de 0,1 – 5,1 1-3% conc.pint.	5 mg/L  < 300 ng/L	Ver tabla Fabricante	<b>07</b>

Tabla 3.1 Obtención de índices de riesgo criterio PBT Canadá medio ambiente.

Donde se observa como quedan agrupados en tres familias: TBT y óxido de cobre (I) quedan englobados en el grupo de más riesgo, DBTDC y DCOIT quedan englobados en un grupo de riesgo intermedio y Diuron y ZnPT en riesgo bajo.

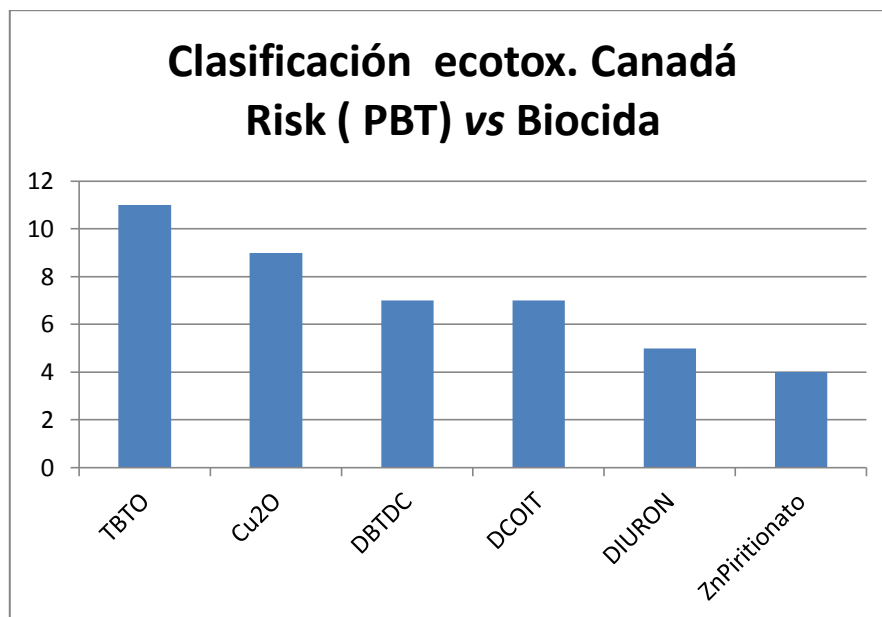


Fig 3.1 Baremación criterios PBT Canadá.

En esta gráfica hexagonal con los biocidas en los vértices y en las diagonales la escala de riesgo se muestra su variación con respecto a la persistencia (considerada como único parámetro definitorio de riesgo):

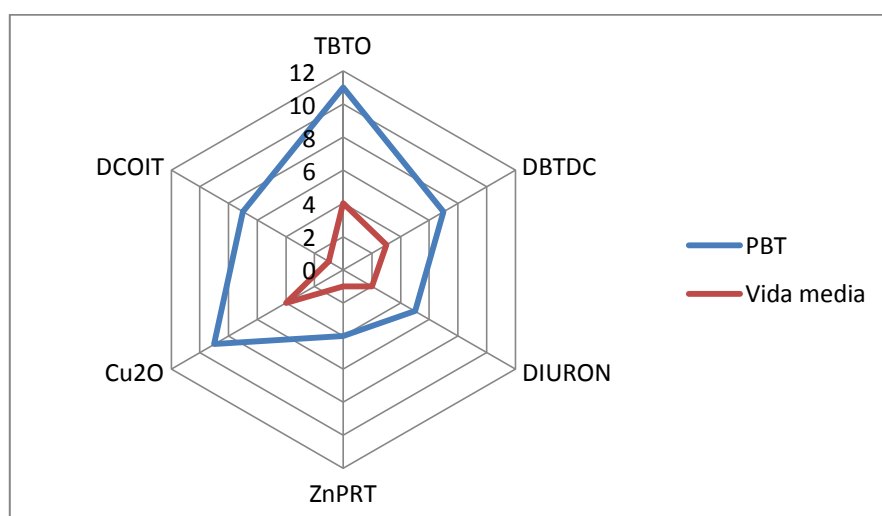


Fig 3.2 Diagrama variación índice riesgo PBT Canadá frente a persistencia ambiental.


### 3.1.2. Clasificación PBT (Persistencia, Bioacumulación, Toxicidad) basada en criterios autoridades medioambientales de Nueva Zelanda.

El índice de puntuación de peligro medioambiental de forma cualitativa para una sustancia química se establece como H= alto (4 puntos), M= moderado (2 puntos), L= bajo (1 punto). Multiplicando los valores de puntuación individuales PBT se obtiene *Hazard Index* (índice peligrosidad). Es de resaltar que se trata de un índice multiplicativo por lo que resalta mucho más la diferencia entre los índices de riesgo. Recordemos los criterios de baremación que contemplan sus autoridades medioambientales similar a como aparece en su legislación:

Qualitative environmental hazard rating		8	Reason for ranking
H=4	Persistence	H	High: degradation half-life six months or more.
		M	Moderate: degradation half-life one week to six months.
		L	Low: degradation half-life less than one week.
M=2	Bioaccumulation potential	H	High: $\log K_{OW} = 4.2-7.5$ (or BCF >1000).
		M	Moderate: $\log K_{OW} = 3.3-4.2$ (or BCF 100-1000).
		L	Low: $\log K_{OW} < 3.3$ or $\log K_{OW} > 7.5$ (or BCF <100).
L=1	Toxicity/adverse effect potential	H	High: actual or estimated acute or chronic $EC_{50} < 1$ mg/L.
		M	Moderate: actual or estimated acute or chronic $EC_{50}$ of 1-100 mg/L.
		L	Low: actual or estimated acute or chronic $EC_{50} > 100$ mg/L.

Tabla 3.2 Calificación cualitativa de administración medioambiental de Nueva Zelanda

En la tabla siguiente, Tabla 3.3 se muestra la clasificación obtenida con lo criterios mencionados, que al ser multiplicativos maximizan el riesgo de los biocidas más peligrosos para medio ambiente marino.

Biocida	Toxicidad aguda EC(50) 48h Dp.Mg	Toxicidad Crónica NOEC	BCF (fish) Bioacumulación	Log Kow	Persistencia (vida media) T ½	Biodegradación (L/día)	Coefficiente de adsorción (Koc) (Kd)	Leach Rate / conc. pintura	Solub H <sub>2</sub> O (20-25°C) Report <i>Envir.c onc.</i>	Eficacia vs. <i>espec. mar</i>	Barema ción Riesgo (Ptos.) PBT (NZ)
<b>TABLA 3.3</b>											
<b>TBTO</b>	4,6 µg/L	(21d.) Daph.marg.: 0,078 µg/L a 0,16 µg/L <b>4 ptos.</b>	3990 L/Kg (RAIS) hasta 10000 L/Kg(o.f.)	3,84 <b>2 ptos</b>	w= 16,8 días sed.=493 días HLsea w.=9días HL sed.=162días <b>4 ptos.</b>	Deg.Bio.(20°C) w =0,041L/día Deg.Bio.(20°C) sed.= 0,0014 L/día	8000 Log Koc: 7,57 Koc: 4,6	0,1 µg/cm2/día a 5µg/cm2/día LRmed:2,5	4 mg/L	Barnacles, algas y moluscos + eficaz	<b>32</b>
<b>DBTDC</b>	0,55 mg/L	(21d.) Daph.marg.: 0,015 µg/L <b>4 ptos.</b>	4,97 L/Kg hasta 50	1,56 (1,89) <b>1 pto.</b>	W lake = 150días (IUCLID) <b>2 ptos.</b>	Conc.ini.:4,2mg/día , 20días:0% 24días:2,4% ; 28días:5,5%	1860 Koc: 1,86	2,5 µg/cm2/día a 4 µg/cm2/día	320 mg/L	Biocida – eficaz TBT	<b>08</b>
<b>DIURON</b>	1,40 mg/L	(21d.) Inv.acuáticos: 0,096 mg/L < 0,2 mg/L <b>4 ptos</b>	14 L/Kg (RAIS) Log BCF: 1,4 a 2,16	2,68 (2,82) (2,78) <b>1 pto.</b>	W=31,4 días W= 14 a 27 días <b>1 pto.</b>	Deg.Bio.(20°C) = 0,022 L/día Limitada fotólisis , no biodegradable	109 logKoc: 2,6 Koc: 3,4	68mg/m2/día ó 0,8 a 3,3 µg/cm2/día 5g/L a 80g/L	42 mg/L ó 36,4mg/L 13 - 1000 ng/L	Biocida contra musgos y algas	<b>04</b>
<b>Piritionato Zn (omadine)</b>	106 µg/L EC50 entre 4,7 ppb y 400 ppb (camarón) CL50 crustaceos >100 µg/L	(21d.) Inv. acuáticos 7,8 µg/L <b>4 ptos</b>	Baja bioacumul. Muy poco persistente.	0,97 <b>1 pto.</b>	HLw.abiotico =18,1 días HL w.sea =15 días (Arch.Chemical) <b>1 pto.</b>	Deg.Abiotic.w.=0,038 Deg.Photo.w.= 0,92 Deg.Bio.w.=0,176 Deg.Abiotic.sed.=8,13 Deg.Biotic.sed.=0,63 Fotólisis HL½ < 1 hora Biodegr.: 4 horas	Koc: 4,0 Kocs of 780-2350 in soils and 3600-10600 in the sediments	2,5 µg/cm2/día a 3,3 µg/cm2/día 2 – 4%	< 30 mg/L 6,0 mg/L	Fungicida y algicida para soft fouling .	<b>04</b>
<b>Cobre Oxido</b>	5 mg/L	(21 d.) Inv.acuáticos 10 µg/L <b>4 ptos</b>	400-90000 1000 (IUCLID)	Biotic Ligand model <b>2 ptos</b>	Muy persistente <b>4 ptos.</b>	De 10 a 100 mg cobre/Kg sedimento como valores de fondo.	Kd: 30 m <sup>3</sup> /Kg	20 - 50 µg/cm2/d. d.	<0,007 mg/L <i>Conc. media aprox. 7 µg/L(Cu2+) puertos y marinas</i>	Biocida para hard fouling	<b>32</b>
<b>DCOIT</b>	0,0052 mg/L, de 2 – 1300 µg/L	(21 d.) Inv.acuáticos 2,82 µg/L, de 0.6 – 15 µg/L <b>4 ptos.</b>	14 L/Kg	log Pow=3,59 ( 2,85) <b>2 ptos</b>	HL s.w.=1 día HL sed.= 0,04 d. <b>1 pto.</b>	Deg.Abiotic.w.=0,05 l/d. Deg. Biolog. w.= 16,5 l/d.	Koc:15000 Log Koc: 4,19	2,5 µg/cm2/día, de 0,1 – 5,1 1-3% conc.pint.	5 mg/L < 300 ng/L	Ver tabla Fabricante 	<b>08</b>

Se clasifica en tres grupos muy similares a la clasificación según criterios PBT Canadá, pero desde el punto de vista de índice de riesgo el  $\text{Cu}_2\text{O}$  se equipara al TBT. Al aplicarse un criterio con factores multiplicativos el índice de riesgo se eleva significativamente y pone más de manifiesto su peligrosidad comparativa para medio ambiente acuático con respecto a los otros biocidas.

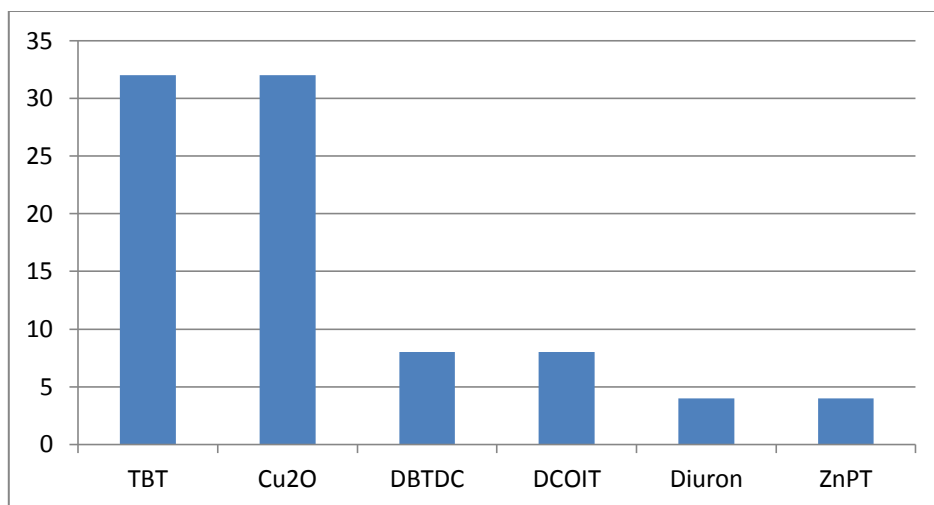


Fig 3.3 Diagrama clasificación criterios PBT Nueva Zelanda.

En esta gráfica hexagonal se manifiesta de forma más acentuada, por los vértices más agudos del polígono, que biocidas son más nocivos para un entorno acuático marino.

Es así mismo la variable persistencia en el medio la que condiciona la evolución del índice de riesgo como se veía en criterios PBT Canadá para clasificación de riesgo.

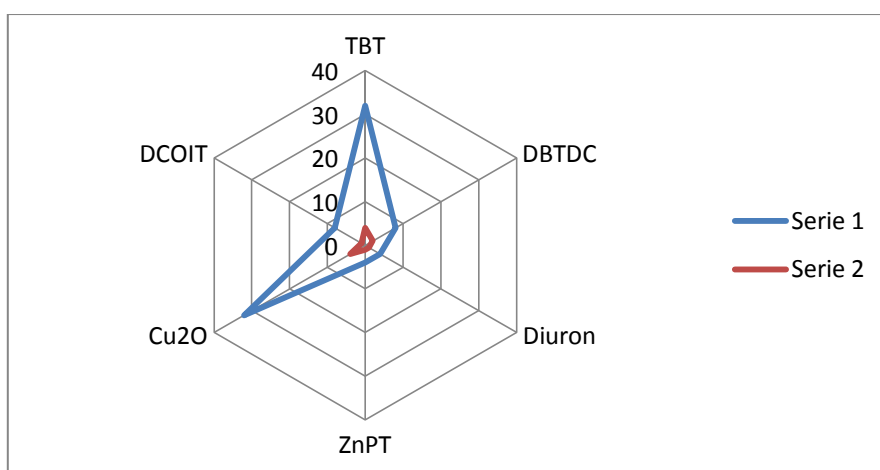


Fig 3.4 Diagrama variación índice riesgo PBT Nueva Zelanda frente a persistencia ambiental.

### 3.1.3. INDICE DE RIESGO GLOBAL QUE CONTEMPLA EMISIÓN AL MEDIO, PBT BIOCIDA Y DISTRIBUCIÓN DEL BIOCIDA EN AGUA Y SEDIMENTOS.

$$\text{Índice de riesgo} = (A + B) \cdot (C^{-1}) \cdot (D + E) \cdot F$$

donde:

A= Concentración total en agua ( µg/L) obtenida de MAMPEC

B= Concentración en sedimentos ( µg/g sedimento seco) obtenida de MAMPEC

C= Toxicidad acuática aguda EC50 (48h) *daphnia magna* en µg/L

D= Persistencia en el medio acuático (días)

E= Bioacumulación (Log Kow)

F= Índice de lixiviación ó liberación del biocida para el recubrimiento AF en µg/cm<sup>2</sup>/día.

Cálculo de los diversos índices con concentraciones en agua y sedimentos obtenidas por simulación MAMPEC. Se trata de un índice cualitativo y adimensional.

$$\text{Índice de riesgo TBT: } (0,259 + 0,031) \cdot (1/4,6) \cdot (162 + 3,84) \cdot 4 = 42$$

$$\text{Índice DBTDC: } (0,0978 + 9,56 \cdot 10^{-5}) \cdot (1/550) \cdot (150 + 1,89) \cdot 2,5 = 0,07 (< 0,1)$$

$$\text{Índice Diuron: } (0,194 + 6,54 \cdot 10^{-3}) \cdot (1/1400) \cdot (32 + 2,82) \cdot 2,5 = 0,01 (< 0,1)$$

$$\text{Índice ZnPT: } (1,76 \cdot 10^{-2} + 9,94 \cdot 10^{-8}) \cdot (1/106) \cdot (18 + 0,97) \cdot 2,5 = 0,008 (< 0,1)$$

$$\text{Índice Cu}_2\text{O: } (5,11 + 35,3) \cdot (1/5000) \cdot (162 + 0) \cdot 50 = 65$$

$$\text{Índice DCOIT: } (2,49 \cdot 10^{-3} + 1,14 \cdot 10^{-8}) \cdot (1/5,2) \cdot (1 + 3,59) \cdot 2,5 = 0,005 (< 0,1)$$

Queda de manifiesto tal como se muestra en Fig. 3.5 y 3.6 sobre **Índice de Riesgo Global (PBT, LR, Conc.)** que los biocidas de menor riesgo, prácticamente nulo sería el DCOIT, ZnPT, Diuron, DBTDC y el de mayor riesgo el Cu<sub>2</sub>O ya que las concentraciones en el medio marino son altas y perdurables, de varios órdenes de magnitud con respecto al resto de biocidas y es un factor multiplicativo en la fórmula. Lo cual es significativo y preocupante, dado el amplio uso de derivados biocidas de cobre en toda la flota mundial.

También se obtiene un valor elevado para el TBT debido a su alta persistencia en sedimentos.



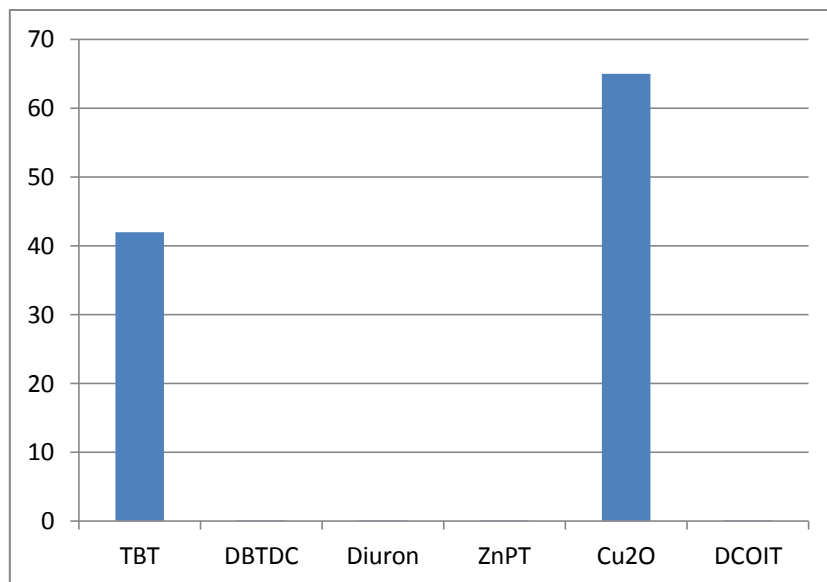


Fig 3.5 Diagrama para índice global (PBT, emisión y concentración).

En esta gráfica Fig. 3.6 de *Índice de Riesgo Global* se observa como el valor de índice de riesgo es proporcional al sumatorio de las concentraciones totales en agua y sedimentos del fondo marino para Cu<sub>2</sub>O y TBT ya que este factor es de un peso muy superior a los demás factores considerados.

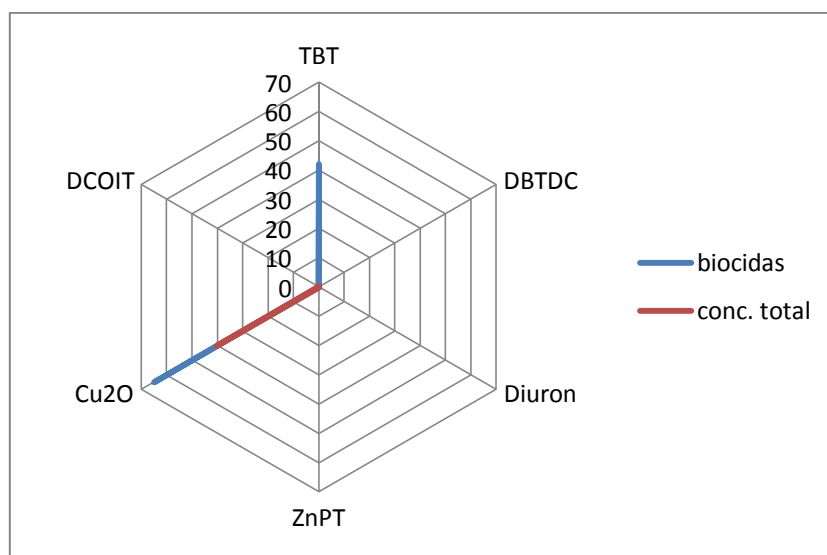


Fig 3.6 Diagrama variación índice riesgo global.

Desaparecen los biocidas de menor riesgo y el índice global solo es directamente proporcional a la concentración de biocida persistente en los compartimentos acuáticos, como se aprecia en figura anterior.

### 3.1.4 Discusión resultados clasificación según índices de riesgo PBT.

Es de destacar en la interpretación de los resultados obtenidos las siguientes cuestiones:

- Los efectos dañinos del biocida TBTO para el medio ambiente marino, como son su muy alta bioacumulación y su elevada actividad biológica frente a diversas especies, suficientemente demostradas con poco grado de incertidumbre, no son compartidos por ninguno de los otros biocidas *antifouling* evaluados. También ocurre que aunque su grado de liberación por unidad de superficie de embarcación se controla de forma importante, su aplicación global durante mucho tiempo y su alta efectividad contra muchas especies ha hecho que su difusión y permanencia sea elevada en todos los mares.
- En lo que respecta al DBTDC, aunque su actividad biológica en el medio es mucho menor que TBTO se contrarresta en parte por su alta solubilidad en agua y persistencia en el medio ambiente lo que puede facilitar e incrementar su asimilación por la fauna acuática; sobre todo por aquella en que su mecanismo de alimentación es la filtración de nutrientes del medio (moluscos). También su campo de aplicación como aditivo en muchos procesos industriales y tratamientos hace que sea frecuente su aparición en el medio ambiente. Dado que se encuadra en el grupo de los de alta toxicidad, es conveniente un análisis más detallado y un control de emisiones
- En la interpretación del índice de riesgo para el cobre y sus compuestos, la baja actividad biológica y bioacumulación de los mismos se compensa parcialmente por la elevada incertidumbre de determinación de estos dos parámetros. Sin embargo aunque existe extensa literatura sobre los efectos ecotoxicológicos del cobre; en lo que respecta a la especiación del cobre y sus consecuencias para la bioacumulación y actividad biológica son cuestiones en estudio y discusión por los investigadores.
- Tampoco debemos olvidar para el cobre, su elevada persistencia en el medio por lo que algunos países restringen las concentraciones permisibles en zonas costeras. Además parece que sus efectos ecotoxicológicos se encuentra relacionado con el contenido en DOC en el medio marino, lo que condiciona su toxicidad para diversas especies. Otro aspecto negativo desde el punto de vista medioambiental es su elevado índice de liberación para ser efectivo contra la diversidad de especies causantes de biofouling; con respecto a otros biocidas.

- El biocida DCOIT presenta en general valores destacables de los parámetros analizados, sobre todo de la ecotoxicidad y dado que la incertidumbre de la información disponible en su comportamiento ambiental es elevada, sería conveniente disponer de más información contrastada para disminuir la incertidumbre de resultados. Es de destacar que se trata de un biocida muy efectivo frente a un amplio espectro de organismos causantes de *biofouling*.
- El Diurón es uno de los biocidas con más información sobre comportamiento y efectos en el medio ambiente disponible, se viene empleando como herbicida desde hace mucho tiempo. Son conocidos sus riesgos, más bien bajos para el medio ambiente. De hecho en las clasificaciones realizadas sale en el grupo de los de menor riesgo para ecosistemas.
- Para el caso de la ZnPT, presenta un perfil un tanto heterogéneo, en el cual la bioacumulación es baja y la persistencia también, pero la toxicidad es relativamente alta; además si tenemos en cuenta que las piritionas tanto de Zn como de Cu, se utilizan en ocasiones conjuntamente con los óxidos de cobre el análisis de riesgo se complica, así como la especiación por lo que la incertidumbre de la clasificación será elevada. Se pueden intercambiar metales en el quelato (Cu, Zn, Mn). Se dispone de pocos datos experimentales en campo para confirmar la fácil eliminación por degradación prevista.
- El cobre y Diuron son biocidas de utilización frecuente en todo el globo y en diversos ámbitos por lo que se han investigado con mayor detalle y se dispone de mejores datos en lo que respecta a sus efectos. Para otros biocidas, como DCOIT, ZnPT ó CuPT, etc. hay pocos datos y en algunos casos en discusión.
- Con el método utilizado de evaluación de índices de riesgo no se produce una clasificación definitiva de los biocidas pero si una prospección inicial de su afección al medio. En consecuencia debemos considerar otros aspectos de la evaluación de riesgos medioambientales.
- Dependiendo de las funciones empleadas para la clasificación por índice de riesgo, en general, conseguiremos maximizar aquellos de más impacto medioambiental y en su caso minimizar los de menor impacto ambiental, por lo que se debe ser muy rigurosos en la selección de estos índices y peso que se dá a cada parámetro que se introduce en la función de riesgo.
- En general, se puede afirmar que el desprendimiento de partículas o porciones de película de pintura del casco del barco que se distribuirán en los diversos compartimentos del entorno marino, puede complicar la determinación de la persistencia espacio-temporal en el medio y puede facilitar por corrientes marinas su distribución más generalizada.

## 3.2. Evaluación de riesgo para ecosistemas de los biocidas por comparación PEC/PNEC.

### 3.2.1 Determinación del valor de PNEC (efectos para el organismo acuático).

En una primera aproximación para la determinación de la PNEC, consideraremos las siguientes hipótesis:

- Dado que el entorno de estudio es un medio marino, el organismo empleado como *endpoint* para la evaluación del efecto ecotoxicológico será un organismo acuático estandarizado y de amplia difusión y estudio como especie de ensayo como es la *Daphnia magna* ó *cladóceras crustáceas*, es un microcrustáceo que forma parte del zooplancton.
- Se consideran concentraciones eficaces del biocida en agua según protocolos de ensayo, el compartimento en principio de evaluación será la capa de agua del medio marino.
- Como toxicidad aguda se toma EC 50(48h) *Daphnia magna* de forma general para poder realizar una comparación relativa entre los diversos biocidas en estudio.
- Como puede que en ocasiones no sea el dato de toxicidad más sensible para todas las especies del medio, se considerará una incertidumbre elevada, por lo que el Factor de Valoración será:  $FV = 1000$  ; es decir un dato de toxicidad en tres niveles tróficos a corto plazo.
- Supondremos liberación continua de biocida al medio acuático.

## **CÁLCULO DEL VALOR DE PNEC PARA LOS DIVERSOS BIOCIDAS:**

**FORMULA DE CALCULO:  $PNEC = EC50(48h) / FV$**

$$PNEC (TBTO) = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ mg/L} / 1000 = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ } \mu\text{g/L} = 4,6 \text{ ng/L}$$

$$PNEC (DBTDC) = 0,55 \text{ mg/L} / 1000 = 0,55 \text{ } \mu\text{g/L}$$

$$PNEC (\text{Diuron}) = 1,40 \text{ mg/L} / 1000 = 1,40 \text{ } \mu\text{g/L}$$

$$PNEC (\text{ZnPT}) = 106 \text{ } \mu\text{g/L} / 1000 = 0,106 \text{ } \mu\text{g/L}$$

$$PNEC (\text{Cu}_2\text{O}) = 5 \text{ mg/L} / 1000 = 5,0 \text{ } \mu\text{g/L}$$

$$PNEC (\text{DCOIT}) = 0,0052 \text{ mg/L} / 1000 = 5,2 \cdot 10^{-3} \text{ } \mu\text{g/L} = 5,2 \text{ ng/L}$$

### 3.2.2 Resultados de las simulaciones por programa MAMPEC para determinar PEC en medio marino.

Para efectuar la evaluación de riesgo comparativa se va a utilizar como valor de PEC “*Total concentration in water: Average concentration*” de simulación MAMPEC. Se consideran como zonas de estudio el puerto comercial (*Harbour*) y alrededores del puerto (*Surrounding*).

#### 3.2.2.1 VALORES DE PEC PREVISTOS POR MAMPEC para puerto comercial:

##### ***Input***

Environment : Commercial harbour  
Compound : TBT Tributyltin oxide  
Emission : Commercial Harbour TBT 100%  
Load : 1,96E+04:g/d

##### ***Results***

##### **Total concentration in water**

Maximum concentration	: 7,58E-01	:ug/l
95 % concentration	: 7,47E-01	:ug/l
<b>Average concentration</b>	<b>: 2,59E-01</b>	<b>:ug/l</b>
Median concentration	: 5,20E-02	:ug/l
Minimum concentration	: 7,24E-03	:ug/l

$$RIESGO\ TBTO = 2,59 \cdot 10^{-1} \mu g/L / 4,6 \cdot 10^{-3} \mu g/L = 56$$

### ***Input***

Environment : Commercial harbor

**Compound : dibutyltin dichloride**

Emission : Commercial Harbour Biocide 100%

Load : 1,22E+04:g/d

### ***Results***

#### **Total concentration in water**

Maximum concentration : 2,66E-01 :ug/l

95 % concentration : 2,60E-01 :ug/l

**Average concentration : 9,78E-02 :ug/l**

Median concentration : 2,91E-02 :ug/l

Minimum concentration : 4,39E-03 :ug/l

$$\textbf{RIESGO DBTDC} = 9,78 \cdot 10^{-2} \mu\text{g/L} / 0,55 \mu\text{g/L} = 0,18$$

### ***Input***

Environment : Commercial harbour

**Compound : Diuron (Diclorofenil dimetil urea)**

Emission : Commercial Harbour Biocide 100%

Load : 1,22E+04:g/d

### ***Results***

#### **Total concentration in water**

Maximum concentration : 5,79E-01 :ug/l

95 % concentration : 5,73E-01 :ug/l

**Average concentration : 1,94E-01 :ug/l**

Median concentration : 3,39E-02 :ug/l

Minimum concentration : 4,56E-03 :ug/l

$$\text{RIESGO para Diuron} = 1,94 \cdot 10^{-1} \mu\text{g/L} / 1,40 \mu\text{g/L} = 0,14$$



### ***Input***

Environment : Commercial harbour  
**Compound : Zinc Omadine (ZnPT)**  
Emission : Commercial Harbour Biocide 100%  
Load : 1,22E+04:g/d

### ***Results***

#### **Total concentration in water**

Maximum concentration	: 3,29E-02	:ug/l
95 % concentration	: 3,08E-02	:ug/l
<b>Average concentration</b>	<b>: 1,76E-02</b>	<b>:ug/l</b>
Median concentration	: 1,78E-02	:ug/l
Minimum concentration	: 2,83E-03	:ug/l

$$\text{RIESGO para ZnPT} = 1,76 \cdot 10^{-2} \mu\text{g/L} / 0,106 \mu\text{g/L} = 0,17$$

### ***Input***

Environment : Commercial harbour  
**Compound : Copper (total)**  
Emission : Commercial Harbour Cu 100%  
Load : 2,45E+05:g/d

### ***Results***

#### **Total concentration in water**

Maximum concentration : 1,12E+01 :ug/l  
95 % concentration : 1,10E+01 :ug/l  
**Average concentration : 5,11E+00 :ug/l**  
Median concentration : 2,61E+00 :ug/l  
Minimum concentration : 2,08E+00 :ug/l

$$\textbf{RIESGO para Cu}_2\textbf{O} = 5,11 \mu\textbf{g/L} / 5,0 \mu\textbf{g/L} = 1,022$$

### Input

Environment : Commercial harbour

**Compound : DCOIT**

Emission : Commercial Harbour Biocide 100%

Load : 1,22E+04:g/d

### Results

#### Total concentration in water

Maximum concentration : 6,48E-03 :ug/l

95 % concentration : 6,44E-03 :ug/l

**Average concentration : 2,49E-03 :ug/l**

Median concentration : 1,82E-03 :ug/l

Minimum concentration : 3,60E-04 :ug/l

$$\text{RIESGO para DCOIT} = 2,49 \cdot 10^{-3} \mu\text{g/L} / 5,2 \cdot 10^{-3} \mu\text{g/L} = 0,47$$

Se representa en este diagrama los valores de cocientes PEC/PNEC para puerto comercial, se ha excluido el TBT ya que da un valor de por lo menos un orden de magnitud por encima del resto y dificultaría la comparación.

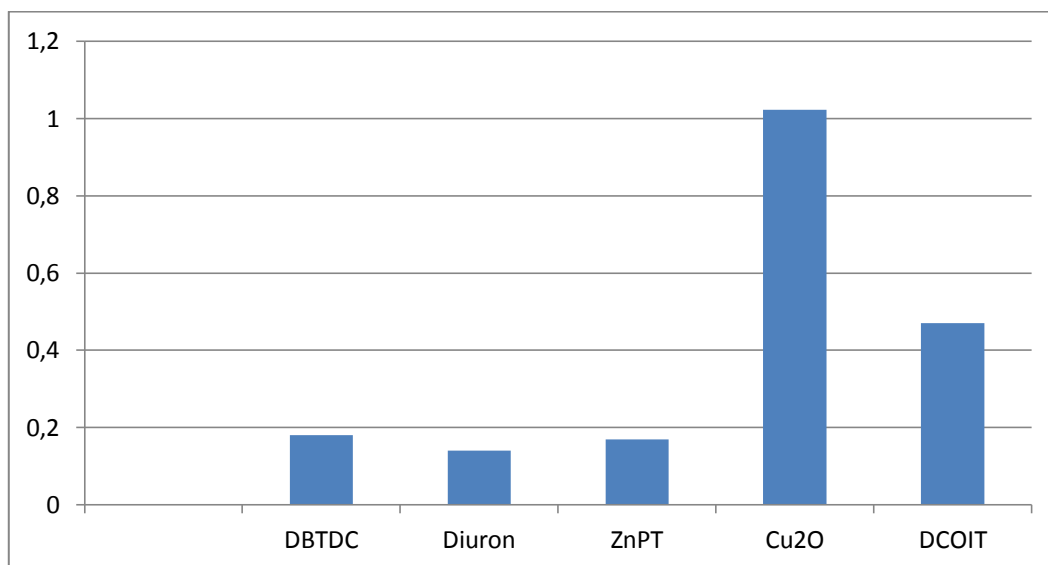


Fig 3.7 Diagrama relación PEC/PNEC para biocidas AF en puerto (excluido TBT)\*  
(\*) Se excluye para no distorsionar la escala.

### 3.2.2.2 VALORES DE PEC PREVISTOS POR MAMPEC para alrededores del puerto (*surrounding*).

Para efectuar la evaluación de riesgo comparativa se va a utilizar como valor de PEC: “*Total concentration in water: Average concentration*” de simulación MAMPEC: “*Results in surrounding waters*”

Los valores tomados para PNEC son los mismos que los empleados para el cálculo PEC/PNEC en puerto comercial.

### Results in surrounding waters TBTO

#### Total concentration in water

Maximum concentration	: 2,38E-02	:ug/l
95 % concentration	:2,09E-02	:ug/l
<b>Average concentration</b>	<b>: 9,97E-03</b>	<b>:ug/l</b>
Median concentration	: 1,06E-02	:ug/l
Minimum concentration	: 1,21E-08	:ug/l

$$RIESGO\ TBTO = 9,97 \cdot 10^{-3} \mu g/L / 4,6 \cdot 10^{-3} \mu g/L = 2,17$$

## ***Results in surrounding waters DBTDC***

### **Total concentration in water**

Maximum concentration	: 1,24E-02	:ug/l
95 % concentration	: 1,09E-02	:ug/l
<b>Average concentration</b>	<b>: 5,42E-03</b>	<b>:ug/l</b>
Median concentration	: 5,79E-03	:ug/l
Minimum concentration	: 7,35E-09	:ug/l

$$**RIESGO DBTDC = 5,42 \cdot 10^{-3} \mu\text{g/L} / 0,55 \mu\text{g/L} = 0,0098**$$

## ***Results in surrounding waters DIURON***

### **Total concentration in water**

Maximum concentration	: 1,60E-02	:ug/l
95 % concentration	: 1,41E-02	:ug/l
<b>Average concentration</b>	<b>: 6,59E-03</b>	<b>:ug/l</b>
Median concentration	: 6,85E-03	:ug/l
Minimum concentration	: 7,64E-09	:ug/l

$$**RIESGO Diuron = 6,59 \cdot 10^{-3} \mu\text{g/L} / 1,40 \mu\text{g/L} = 0,0047**$$

## ***Results in surrounding waters ZnPT***

### **Total concentration in water**

Maximum concentration	: 5,63E-03	:ug/l
95 % concentration	: 5,00E-03	:ug/l
<b>Average concentration</b>	<b>: 2,69E-03</b>	<b>:ug/l</b>
Median concentration	: 3,12E-03	:ug/l
Minimum concentration	: 4,63E-09	:ug/l

$$***RIESGO para ZnPT = 2,69 \cdot 10^{-3} \mu\text{g/L} / 0,106 \mu\text{g/L} = 0,025***$$

## ***Results in surrounding waters Cu<sub>2</sub>O***

### **Total concentration in water**

Maximum concentration	: 2,27E+00	:ug/l
95 % concentration	: 2,24E+00	:ug/l
<b>Average concentration</b>	<b>: 2,11E+00</b>	<b>:ug/l</b>
Median concentration	: 2,12E+00	:ug/l
Minimum concentration	: 2,00E+00	:ug/l

$$***RIESGO para Cu_2O = 2,11 \mu\text{g/L} / 5,0 \mu\text{g/L} = 0.422***$$

## Results in surrounding waters DCOIT

### Total concentration in water

Maximum concentration	: 4,88E-04	:ug/l
95 % concentration	: 4,41E-04	:ug/l
<b>Average concentration</b>	<b>: 2,19E-04</b>	<b>:ug/l</b>
Median concentration	: 2,15E-04	:ug/l
Minimum concentration	: 4,81E-10	:ug/l

$$RIESGO\ DCOIT = 2,19 \cdot 10^{-4} \mu g/L / 5,2 \cdot 10^{-3} \mu g/L = 0,042$$

En la siguiente figura se muestran los valores cocientes PEC/PNEC (Excluido TBT) para entorno puerto (*surrounding*). Los cocientes obtenidos como era lógico de esperar son mucho más bajos.

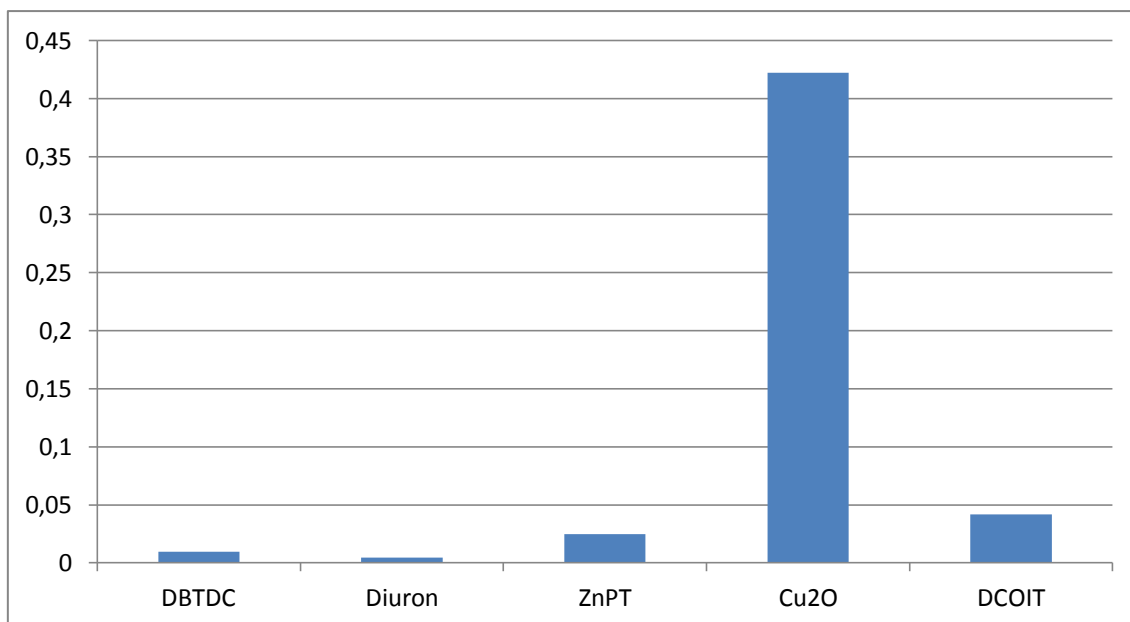


Fig 3.8 Diagrama relación PEC/PNEC para biocidas AF en alrededores puerto (excluido TBT)\*

(\*) Se excluye para no distorsionar la escala.

### 3.2.3 Discusión resultados clasificación según razón PEC/PNEC en puerto (*harbour*).

- Claramente el TBTO como era previsible, supera ampliamente la relación  $PEC/PNEC > 1$  RIESGO INASUMIBLE. Por lo que se debe evitar su empleo como biocida AF en cascos de barcos a escala mundial. De hecho se encuentra clasificado como POPs.
- El óxido de cobre (I) se encuentra en el límite es necesario un control y reevaluaciones periódicas. Además es muy frecuente el uso conjunto de óxidos de cobre y Zn piritiona por lo que se pueden incrementar los efectos tóxicos en el medio e incluso formar piritionas de cobre por lo que puede rebasar el umbral de seguridad.
- Dentro de cociente  $PEC/PNEC \leq 1$  RIESGO ASUMIBLE, el biocida DCOIT tiene un valor relativo alto con respecto a los otros biocidas del grupo. De hecho para las autoridades medioambientales de algunos países (Australia, Nueva Zelanda, etc.) con criterios EXPOSICION/EFEECTO más restrictivos, sería necesaria una monitorización y control, con posibles actuaciones de reducción de emisiones.
- Por lo que respecta a Diuron, ZnPT y DBTDC, su riesgo es similar entre 0,1 y 0,2 y se considerado aceptable. No obstante, para algunas legislaciones medioambientales de países como los anteriormente mencionados debe ser mitigado y actuando en su caso, con restricciones sobre concentraciones en pinturas AF y/o índices de lixiviación ó liberación más bajos, reducción número barcos, etc. Aporte adicional de estudios ecotoxicológicos con especies más sensibles y específicas para el entorno ambiental en estudio.



### 3.2.4 Discusión resultados clasificación según razón PEC/PNEC en alrededores puerto (*surrounding*).

**Gráfica PEC/PNEC puerto (*harbour*)**

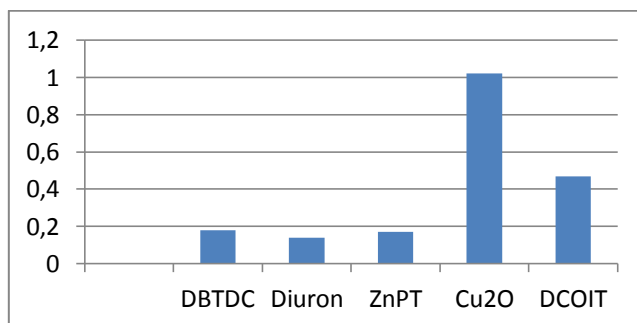


Fig 3.9 Razón PEC/PNEC en puerto.

**Gráfica PEC/PNEC alrededores puerto (*surrounding*)**

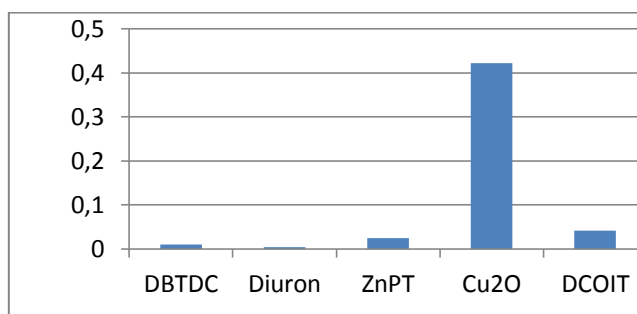


Fig 3.10 Razón PEC/PNEC en zonas próximas a puerto.

Como se observa y era esperable, disminuyen sensiblemente los valores del cociente PEC/PNEC para la evaluación de riesgo en entornos de puerto; como se deduce comparando ambas gráficas.

En el caso de compuestos de cobre para alrededores puerto ( $PEC/PNEC < 1$ ) ya sería un riesgo asumible; en el caso del TBT aunque un orden de magnitud menor, en alrededores del puerto sigue siendo un riesgo inasumible.

Para el resto de los biocidas el índice riesgo está claramente por debajo de 0,1 por lo que en principio no debe causar preocupación por impacto ambiental (riesgo asumible).

## 4. CONCLUSIONES.

### 4.1. Conclusiones clasificación por índice de riesgo *PBT*.

En principio, apporto este método de evaluación de riesgo como una aproximación inicial al problema general y complejo de evaluación de riesgo en ecosistemas. Las características más interesantes de este sistema de baremación de riesgo de biocidas en recubrimientos *AF* son:

**a)** Poder realizar una comparación de indicadores de riesgo independientemente de entorno ambiental de evaluación, formas de emisión del biocida, distribución de concentraciones, concentraciones de fondo, etc.

Presentación preliminar de datos de perfiles riesgo biocidas independiente de la aplicación ó campo en el que se emplee. En el caso de evaluación según Índice de Riesgo Global (PBT, LR, Conc.) se ubicaría en un estadio intermedio entre índice de riesgo considerando solo características del biocida (efecto) y considerando también el entorno (exposición).

**b)** Facilidad y presentación sencilla de resultados. Se observa con prontitud ventajas e inconvenientes de los biocidas y su efectividad par el uso que se le quiera dar.

**c)** Agrupación y selección de datos fundamentales para la evaluación de riesgo; dispersos en diversas bases de datos, heterogéneos y en ocasiones en discusión por investigadores. Por ejemplo, la especiación y asimilación del cobre, el dato de índice de liberación es de mucha importancia para la evaluación comparativa de recubrimientos *antifouling*, el parámetro persistencia espacio-temporal, representa la información disponible sobre distribución y persistencia, etc.

**d)** Evaluación inicial de la potencialidad de efectos para el medio ambiente, en este caso marino, de los biocidas de interés.

**e)** Emplear criterios de puntuación de riesgo recogidos y normalizados por la Legislación Medioambiental de países industrializados con experiencia en estudios ecotoxicológicos y rigurosos con respecto al cuidado y protección del medio ambiente (p.e. Canadá, Nueva Zelanda, Australia, USA, , etc.)

**f)** Tanto en la clasificación riesgo PBT Canadá como PBT Nueva Zelanda el parámetro fundamental que en las gráficas 1 y 2 domina el índice de riesgo es la persistencia en el medio acuático y sedimentos. Por tanto si los biocidas cumplen su misión en un entorno muy próximo al casco del barco y presentan vidas medias de pocas horas, desde el punto de vista del ecosistema serían óptimos para su uso.

**g)** En la valoración por índice de riesgo global las altas concentraciones de cobre que persisten en los diversos compartimentos acuáticos harían inviable su empleo como biocida *AF*.

## 4.2. Conclusiones clasificación PEC/PNEC.

**a)** De los biocidas considerados en este proyecto, en principio los mejores candidatos para sustituir a los biocidas tradicionales son las piritionas metálicas, en este caso de zinc y el DCOIT (familia de las tiazolonas) ya que combinan su elevada eficacia *antifouling* con una rápida degradación ambiental.

**b)** Convendría realizar estudios suplementarios de comportamiento ambiental y toxicidad para ecosistemas marinos, sobre todo en el caso de las piritionas metálicas (Zn, Cu, etc.) también para DCOIT y cobre.

**c)** Los índices de lixiviación y su permanencia en el tiempo en los recubrimientos poliméricos de los cascos de los barcos son difíciles de evaluar y presentan controversia técnica por lo que introducen en los modelos un incremento de la incertidumbre.

**d)** Las modelizaciones que se hacen para valorar la lixiviación global ó liberación del biocida de los cascos de los barcos al puerto ó al estuario son fruto de valoraciones estadísticas de tráfico marítimo para determinados puertos europeos, con hipótesis a veces muy restrictivas, lo que produce de nuevo amplia incertidumbre en los resultados.

**e)** Desde el punto de vista ecotoxicológico, la utilización conjunta de diversos biocidas, normalmente mezclas binarias, pero pueden ser hasta cuaternarias, aumenta las dificultades para realizar simulaciones realistas por lo que habría que modificar MAMPEC.

**f)** Es interesante considerar el campo de los biocidas naturales, como iniciativas más amigables con el medio ambiente. Muchos organismos producen por si mismos sustancias con actividad anti-incrustante, con el fin de evitar la colonización de sus propios cuerpos con bio-películas de organismos.

### 4.3 CONCLUSIONES FINALES.

a) Los **biocidas de menor impacto** ambiental, como se ha estudiado y comprobado en el presente trabajo son las **piritionas metálicas y las tiazolonas**.

b) Como se ha visto por las hipótesis de partida un tanto restrictivas en las modelizaciones de transporte y destino de los contaminantes, sería de interés **desarrollar nuevos modelos de la extracción del contaminante de la matriz** de soporte y de la propagación del mismo en el medio ambiente de que se trate (puerto, estuario, bahía, etc.) considerando todos los factores que influyan.

c) **Optimizar los datos de PNEC con organismos más adecuados al medio marino**, por ejemplo la artemia, diversos moluscos, gasterópodos, etc.

d) **Estudiar mezclas sinérgicas con biocidas ya en uso**, tanto desde el punto de vista de su eficacia *antifouling* como su comportamiento medioambiental.

c) **Biomimetismo**: valorar las **posibilidades de uso de compuestos naturales** extraídos de organismos y plantas con probada resistencia a la adherencia y ensuciamiento y comprobar su eficacia como agentes anti-incrustantes para recubrimientos de superficies.

## 5. BIBLIOGRAFIA - REFERENCIAS - Páginas Web.

- [1] Pérez-Roa, Rodolfo E. y Anderson, Marc A. (2007) Biofouling: la carga indeseada. Universidad de Wisconsin-Madison (USA)
- [2] Eguía López, E. (2000) Patentes antiincrustantes de base vinílica y de clorocaucho aplicadas sobre estructuras artificiales en la bahía de Santander. *Estudios e Investigaciones marinas*, vol. 1 nº 1
- [3] Chambers L.D. *et al.* (2006) Modern approaches to marine antifouling coatings. *Surface & Coatings Technology* 201 3642–3652
- [4] Quintela Sánchez M. (2003) Cambio de sexo en moluscos gallegos. Área de Ecología, Facultad de Ciencias, Universidad de La Coruña (España)
- [5] IMO (International Maritime Organization). (2002) Anti-fouling systems. *Focus on IMO*
- [6] European Best Practice in Aquaculture Biofouling. CRAB – *Collective Research on Aquaculture Biofouling* (2003) [www.crabproject.com](http://www.crabproject.com)
- [7] Blustein G., García M., Stupak M. y Perez M. (2008) Programa valoración y aprovechamiento de recursos marinos. *Taller Internacional de Biotecnología Marina*. Centro de Investigación y desarrollo en Tecnología de Pinturas. Santa Marta (Colombia).
- [8] Laughlin, R. B. *et al.* (1996): Bioaccumulation of TBT by aquatic organisms. *Organotin: Environmental Fate and Effects*. Chapman & Hall, London, 331-355
- [9] Barreiro R., Quintela M. y Ruiz J.M. *TBT e imposex en Galicia*, los efectos de un disruptor endocrino en poblaciones de gasterópodos marinos. Universidad de A Coruña. *Revista Ecosistemas año/vol XIII, nº 003*, (2004)
- [10] Callow, M.E. y Willingham, G. L. (1996) Degradation of antifouling biocides. *Biofouling* issue 10: 239-249
- [11] Asociación de Ingenieros Navales y Oceánicos de España. Grupo de Trabajo de Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible. "IMPACTO MEDIOAMBIENTAL DEL SECTOR MARÍTIMO: Emisiones atmosféricas" (2010)
- [12] Thorlaksen P., Yebra D.M. y Català P. Recubrimientos Fouling release de Tercera Generación a Base de Hidrogel. *Group R&D, Pinturas Hempel*. Barcelona (2010)

- [13] Anuario Estadístico Tráfico portuario 2009. Autoridades portuarias. Ministerio de Transportes, Turismo y Comunicaciones de España.
- [14] Barragán Casanova, C. (2007). Estudio de impacto ambiental del tráfico marítimo Barcelona – Baleares. Universidad de Barcelona
- [15] Castro B., Westphal E. y Fillmann G. (2011) Pinturas anti-incrustantes de tercera generación: nuevos biocidas en ambiente acuático. *Quim. Nova, Vol. XY, No. 00, 1-11*, Instituto de Oceanografia, Universidade Federal do Rio Grande, Brasil
- [16] Dobson S. Howe P.D. and Floyd P. (2006) United Nations Environment Programme- International Labour Organization - World Health Organization. MONO- AND DISUBSTITUTED METHYLTIN, BUTYLTIN, AND OCTYLTIN COMPOUNDS. *Concise International Chemical Assessment Document 73*
- [17] Sánchez Rodríguez A. (2010) Evaluación de los niveles de biocidas anti-incrustantes en puertos y marinas de la isla de Gran Canaria. Distribución espacial y temporal. Tesis doctoral. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.
- [18] Official Journal of the European Communities L 123/1 24.4.98EC Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council of 16 february 1998 , concerning the placing of biocidal products on the market.
- [19] Reglamento (CE) No 782/2003 del Parlamento Europeo y del Consejo de 14 de abril de 2003 relativo a la prohibición de los compuestos organoestánicos en los buques (DO L 115 de 9.5.2003, p. 1)
- [20] Reglamento (CE) nº 1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo de 18 de diciembre de 2006 relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos (REACH).
- [21] Reglamento CE Nº 1272/2008 del Consejo, de 16 de diciembre de 2008, sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas, y por el que se modifican y derogan las Directivas 67/548/CEE y 1999/45/CE y se modifica el Reglamento (CE) nº 1907/2006.
- [22] Convenio de Rotterdam UNEP/FAO (2009). Aplicación del procedimiento de consentimiento fundamentado previo a productos químicos prohibidos o rigurosamente restringidos. Documento de orientación para la adopción de decisiones. Compuestos de tributilo de estaño.
- [23] US EPA Prevention, Pesticides and Toxic Substances( 2008) (7510P) EPA 739-R-08-005. *Reregistration Eligibility Decision for the Tributyltin Compounds: Bis(tributyltin) oxide, Tributyltin benzoate, and Tributyltin maleate (Case 2620)*

[24] CALIFORNIA DEPARTMENT OF TOXIC SUBSTANCES CONTROL HUMAN AND ECOLOGICAL RISK DIVISION (**HERD**) ECOLOGICAL RISK ASSESSMENT (**ERA**) Note Number: 3 December 15, 1999; Revised September 2, 2003 *Calculation of an action level/preliminary cleanup goal for dibutyltin (DBT) in surface, ground, and sediment interstitial water for protection of saltwater aquatic life.*

[25] US EPA. Toxicological review tributyltin oxide (CAS No. 56-35-9) In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS) U.S.Environmental Protection Agency Washington D.C. (1997)

[26] Stuart Dobson and Paul D. Howe. Concise International Chemical Assessment Document 73 MONO- AND DISUBSTITUTED METHYLTIN,BUTYLTIN, AND OCTYLTIN COMPOUNDS. United Nations Environment Programme (2006).

[27] CIDEMCO-**FEDIT** (Centros tecnológicos de España, 2006). Pinturas y Tintas de imprimir. Análisis de las líneas de I+D+i a nivel internacional. Comparación con la realidad nacional.

[28] Faimali M., *et al.* (2003) Non-Toxic Antifouling Activity of Polymeric 3-alkylpyridinium salts from the Mediterranean Sponge *Reniera sarai*. *Biofouling*, vol. 19 (1), pp 47-56.

[29] Sánchez Argüello P. (2002). Valoración ecotoxicológica de la contaminación de origen agrario: incorporación de bioensayos en los protocolos de evaluación del riesgo ambiental. Tesis Doctoral. Madrid

[30] De la Torre A., Muñoz M.J. y Carballo M. (2004) Curso sobre toxicología ambiental y Seguridad Química. Evaluación Medioambiental. Evaluación Ecotoxicológica. Repercusión ambiental. Sanidad ambiental CISA. Murcia 20 – 24 marzo de 2004.

[31] Hans-Werner W. (2001) Direct Ecotox Testing of Leachates as an Alternative to PEC/PNEC Comparison. ICI DESOWAG GmbH & Co. KG

[32] Australian Pesticides & Veterinary Authority Medicines (2005) The Reconsideration of Approvals of the Active Constituent Diuron, Registrations of Products containing Diuron and their associated Labels. PRELIMINARY REVIEW FINDINGS. Volume 2 Technical Assessment Reports, pag 124 y 125. Camberra (Australia)

[33] Ranke J. and Jastorff B. (2000) Multidimensional Risk Analysis of Antifouling Biocides. *ESPR – Environ. Sci. & Pollut. Res.* 7 (2)

[34] Thomas, K. V. and Brooks, S. (2010) The environmental fate and effects of antifouling paint biocides, *Biofouling*, volume 26 issue 1, 73 – 88

- [35] Thomulka, K.W. and J. H. Lange (1996). A Mixture Toxicity Study Employing Combinationsof Tributyltin Chloride, Dibutyltin Dichloride, and Tin Chloride Using the MarineBacterium *Vibrio harveyi* as the Test Organism. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 34:76-84.
- [36] CAEP (*Copper Antifouling Environment Programme*)<http://www.copperantifouling.com>
- [37] Brooks, S. J. and Waldock, (2009) Copper biocides in the marine environment. *Ecotoxicology of antifouling biocides pp. 413-428*. Springer , Tokyo
- [38] Moffett, J. W. and Brand, L. E. (1996) Production of strong, extracellular Cu chelators by marine cyanobacteria in response to Cu stress. *Limnol Oceanogr* 41, pp. 388-395.
- [39] Jacobson Andrew H. and Willingham L. Gary. Sea-nine antifoulant: an environmentally acceptable alternative to organotin antifoulants. *The Science of The Total Environment*. Volume 258, Issues 1-2, pp 103-110 (2000)
- [40] Brown, S. Lampe, K. Reinert, K. *Rohm and Haas Company*, Toxicology Dept., Spring House, PA, USA. Sea-Nine Antifoulant (DCOIT): Species Sensitivity Distributions and Phytoplankton Community Response.
- [41] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY WASHINGTON, D.C. Office of Pesticide Programs. Revised Environmental Modeling for Zinc Omadine (Zinc pyrithione). Memorandum (2004)
- [42] Turleya P. A. ,Fenna R. J. ,Rittera J. C. y Callowb M. E.(2005) Pyrithiones as antifoulants: Environmental fate and loss of toxicity. *Journal of Bioadhesion and Biofilm Research, Volume 21, Issue 1, Pages 31 - 40*
- [43] New York State Department of Environmental Conservation. Division of Solid & Hazardous Materials. Registration of E Paint ZO (EPA Reg. No. 64684-4) and EP 2000 (EPA Reg. No.64684-6), Both Contain the Active Ingredient Zinc Pyrithione (Zinc Omadine).Chemical Code: 088002 (2005)
- [44] OECD Guideline No.203. [www.oecd.org/dataoecd/45/30/41888165.pdf](http://www.oecd.org/dataoecd/45/30/41888165.pdf)
- [45] CEPA Environnement Canada (1999). *Guidance Manual for the Risk Evaluation Framework for Sections 199 and 200 of: Decisions on Environmental Emergency Plans*.
- [46] Environment Canada, 2002. Data Gathering For Environmental Emergency Plans. Canadian Environmental Protection Act, 1999 S.199 Environmental Emergencies Planning Provisions. Environmental Emergencies Branch, Hull, Québec.



[47] Environment Canada, 1995. Toxic Substances Management Policy. Persistence and Bioaccumulation Criteria.

[48] Environment Canada, 2000. Persistence and Bioaccumulation Regulations (SOR/2000-107).

[49] CRAIM, 2002. Risk Management Guide for Major Industrial Accidents. Conseil pour la reduction des accidents industriels majeurs (CRAIM). Montréal, Québec

[50] U.S. EPA, 1999. TRI (Toxic Release Inventory) PBT Final Rule (64 FR 58666; October 29, 1999).

[51] Aherns, M. (2008). Review of Organic Chemicals of Potential Environmental Concern in Use in Auckland. Prepared by NIWA for Auckland Regional Council. Auckland Regional Council Technical Report 2008/028.

[52] UNEP. United Nations Environment Programme  
<http://www.unep.org/hazardoussubstances/>

[53] Jonker M.T.O.; Van der Heijden S.A.; Kreitinger J.P.; Hawthorne S.B. (2007). Predicting PAH bioaccumulation and toxicity in earthworms exposed to manufactured gas plant soils with Solid-Phase Microextraction. *Environmental Science and Technology* 41 (21), 7472-7478. [http://bioavailability-lab.com/methoden\\_en.htm](http://bioavailability-lab.com/methoden_en.htm)

[54] Krieger, R. I. (2001) Handbook of Pesticide Toxicology: Principles. Academic Press, pag.664-667.

[55] Ecological Structure Activity Relationships (ECOSAR)  
<http://www.epa.gov/oppt/newchems/tools/21ecosar.htm>

[56] Eguren, G. (2005) Concentración ambiental de contaminantes. Facultad de Ciencias, [www.fcien.edu.uy/archivo/CVEguren](http://www.fcien.edu.uy/archivo/CVEguren)

[57] Baart A. , Boon J. and B. van Hattum .USER MANUAL – QUICK GUIDE MAMPEC version 2.0 Deltares-Delft Hydraulics, Delft, Netherlands. Institute for Environmental Studies (IVM), Vrije Universiteit, Amsterdam, Netherlands (2008).

[58] OECD Environmental Health and Safety Publications (2005). Series on Emission Scenario Documents No. 13 EMISSION SCENARIO DOCUMENT ON ANTIFOULING PRODUCTS ANNEX. Environment Directorate Organisation for Economic Co-Operation and Development: ANNEX I, ANNEX II, APPENDIX I.

[59] Mackay D. , Joy M. and Paterson S. (1983). A quantitative water, air, sediment interaction (QWASI) fugacity model for describing the fate of chemicals in lakes. Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry University of Toronto. *Chemosphere* ,Volume 12, Issues 7-8, 1983, Pages 981-997

- [60] van Hattum B., Baart A.C. and Boon J.G. (2002). Computer model to generate predicted environmental concentrations (PECs) for antifouling products in the marine environment 2nd edition accompanying the release of Mam-Pec. *IVM, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands WL and Delft hydraulics, Delft*
- [61] van Hattum B., Baart and Boon A.J. (2006) Emission Estimation and Chemical Fate Modelling of Antifoulants. *Hdb Env Chem* Vol. 5, Part O: 101–120
- [62] OECD. Harmonisation of Environmental Emission Scenarios: An Emission Scenario Document for Antifouling Products in OECD countries European Commission Directorate-General Environment Final Report 9M2892.01 (2004).
- [63] Appendix A: Product type 21, Antifouling products.Version 1. Biocides. OECD 82005
- [64] European Commission. Technical Guidance Document on Risk Assessment (2003) PART II *Chapter 3: Environmental Risk Assessment*, EUR 20418 EN/2. JOINT RESEARCH CENTRE
- [65] Workshop Report. HARMONISATION OF LEACHING RATE DETERMINATION FOR ANTIFOULING PRODUCTS UNDER THE BIOCIDAL PRODUCTS DIRECTIVE. Ispra, Italy, 12 December 2006.
- [66] Mackay Donald (Ph. D.), Wan Ying Shiu, Kuo Ching Ma. Illustrated Handbook of Physical-chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals: Pesticide chemicals. Lewis Publishers, 1997 - 812 páginas
- [67] Howard, P.H., and W.M. Meylan (1997). Handbook of Physical Properties of Organic Chemicals, CRC Press, Boca Raton, FL. (USA)
- [68] CLogP Starlist, CLOGP Reference ManualDaylight Version 4.9  
<http://www.daylight.com/dayhtml/doc/clogp/index.html>
- [69] W. Readman (Programme Coordinator). ASSESSMENT OF ANTIFOULING AGENTSIN COASTAL ENVIRONMENTS (MAS3-CT98-0178) Final Scientific and Technical Report Plymouth Marine Laboratory, Plymouth27th June 2002

## 5.1. Bases datos ecotoxicidad de biocidas.

- E X T O X N E T Extension Toxicology Network Pesticide Information Profiles
- National Library of Medicine HSDB Database
- PAN database ecotoxicología
- Pesticide Ecotoxicity Database (Environmental Effects Database (EEDB)). Office of Pesticide Programs. Environmental Fate and Effects Division, U.S.EPA, Washington, D.C (2000).
- <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/home.php>

Bases de datos consultadas para PNEC:

- IUCLID ( UE)International Uniform Chemical Information Database
- NLM – HSDB (USA) National Library of Medicine
- EXTOTOXNET (USA) Extension Toxicology Network
- PAN (Pesticide Action Network) Chemical Toxicity Studies on Aquatic Organism. (origen US EPA)
- OTRAS FUENTES ( Dow Chemical , ICI Paints ships, Publicaciones científicas , CNRS, *Eau de la France*, etc.)

<http://extotoxnet.orst.edu/>

## 5.2. Bases datos propiedades físico-químicas y medioambientales de biocidas.

- IUCLID Dataset .European Chemicals Bureau , European Comission
- RAIS US EPA
- National Library of Medicine HSDB Database
- MAMPEC
- REMA

[http://rais.ornl.gov/cgi-bin/tools/TOX\\_search?select=chem](http://rais.ornl.gov/cgi-bin/tools/TOX_search?select=chem)

<http://www.epa.gov/athens/research/regsupport/properties.html>

<http://www.epa.gov/superfund/sites/npl/hrsres/tools/scdm.htm>

<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>

<http://cfpub.epa.gov/ncea/iris/index.cfm?fuseaction=iris.showSubstanceList>

[http://www.istas.net/risctox/dn\\_risctox\\_buscador.asp](http://www.istas.net/risctox/dn_risctox_buscador.asp)

[http://ec.europa.eu/environment/emas/documents/legislative\\_en.htm](http://ec.europa.eu/environment/emas/documents/legislative_en.htm)

<http://www.eea.europa.eu/es>

[http://ec.europa.eu/environment/chemicals/reach/reach\\_intro.htm](http://ec.europa.eu/environment/chemicals/reach/reach_intro.htm)

<http://extoxnet.orst.edu/>

<http://www.reseau.eaufrance.fr/>

<http://www.pesticideinfo.org/>

### 5.3 Páginas WEB consultadas.

<http://ecb.jrc.ec.europa.eu/biocides/>

[http://delftsoftware.wldelft.nl/index.php?option=com\\_docman&task=cat\\_view&gid=81&dir=DESC&order=date&limit=5&limitstart=0](http://delftsoftware.wldelft.nl/index.php?option=com_docman&task=cat_view&gid=81&dir=DESC&order=date&limit=5&limitstart=0)

[http://www.cepe.org/EPUB/easnet.dll/execreq/page?eas:dat\\_im=100088&eas:template\\_im=100087](http://www.cepe.org/EPUB/easnet.dll/execreq/page?eas:dat_im=100088&eas:template_im=100087)

<http://www.oecd.org/dataoecd/33/37/34707347.pdf>

[http://www.urpl.gov.pl/system/files/PL/Produkty-biobojcze/pb\\_akty-prawne/Emmision%20Scenario%20Documents%20PT\\_21\\_antifouling\\_products.pdf?1281447517](http://www.urpl.gov.pl/system/files/PL/Produkty-biobojcze/pb_akty-prawne/Emmision%20Scenario%20Documents%20PT_21_antifouling_products.pdf?1281447517)

[http://www.ctb.agro.nl/pls/portal/docs/PAGE/WEBSITE\\_CTB/APPLICATION\\_FORMS/02EVALUATION\\_MANUAL/02EVALUATION\\_MANUAL\\_BIOCIDES/01EM\\_](http://www.ctb.agro.nl/pls/portal/docs/PAGE/WEBSITE_CTB/APPLICATION_FORMS/02EVALUATION_MANUAL/02EVALUATION_MANUAL_BIOCIDES/01EM_)

[http://ecb.jrc.ec.europa.eu/documents/Biocides/MINUTES\\_TECHNICAL\\_MEETING/2008\\_TMIV08\\_open\\_session.pdf](http://ecb.jrc.ec.europa.eu/documents/Biocides/MINUTES_TECHNICAL_MEETING/2008_TMIV08_open_session.pdf)

[http://www.copperantifouling.com/assets/presentations/Newcastle\\_2010.pdf](http://www.copperantifouling.com/assets/presentations/Newcastle_2010.pdf)

[www.edutecne.utn.edu.ar/tecn\\_pinturas/A-TecPin\\_I\\_a\\_V.pdf](http://www.edutecne.utn.edu.ar/tecn_pinturas/A-TecPin_I_a_V.pdf)

<http://www.noaa.gov/>

<http://www.imo.org/Pages/home.aspx>

[www.imo.org](http://www.imo.org)

<http://www.iaph.or.jp>

<http://www.port.rotterdam.nl>

[http://www.ospar.org/content/content.asp?menu=00790830300000\\_000000\\_000000](http://www.ospar.org/content/content.asp?menu=00790830300000_000000_000000)

[http://unit.aist.go.jp/riss/crm/mainmenu/e\\_1-3.html](http://unit.aist.go.jp/riss/crm/mainmenu/e_1-3.html)

<http://www.kemi.se>

<http://www.dtsc.ca.gov/AssessingRisk/eco.cfm#EcoNOTE4>

<http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/>

<http://www.ortepa.org/pages/antifoulants.htm>

<http://www.antifoulingpaint.com/>

<http://www.ec.gc.ca/default.asp?lang=En&n=FD9B0E51-1>

<http://umbbdd.msi.umn.edu/>

<http://www.dec.state.ny.us/website/dsh/pesticide/pesticide.htm>  
[www.reseau.eaufrance.fr/webfm\\_send/1259](http://www.reseau.eaufrance.fr/webfm_send/1259)  
<http://ecb.jrc.ec.europa.eu/home.php>  
<http://www.hse.gov.uk/biocides/bpd/environmentalexposure.htm>  
<http://www.oecd.org/officialdocumentssearch/>  
<http://www.apvma.gov.au/>  
<http://abstracts.co.allenpress.com/pweb/setac2003/document/30229>  
<http://www.environment.gov.au/coasts/pollution/antifouling/index.html>  
<http://www.epa.gov/athens/research/regsupport/properties.html>  
<http://www.epa.gov/superfund/sites/npl/hrsres/tools/scdm.htm>  
<http://cfpub.epa.gov/ecotox/>  
[http://www.pesticideinfo.org/List\\_AquireAll.jsp?Species=5&Effect=](http://www.pesticideinfo.org/List_AquireAll.jsp?Species=5&Effect=)  
<http://www.pesticideinfo.org/>  
<http://www.antifoulingpaint.com/downloads/mampec.asp>  
<http://www.copperantifouling.com/>  
<http://www.epa.gov/pesticides/ecosystem/ecorisk.htm#how>  
[http://www.epa.gov/opp00001/science/efed\\_databasesdescription.htm#ecotoxicity](http://www.epa.gov/opp00001/science/efed_databasesdescription.htm#ecotoxicity)  
<http://www.reseau.eaufrance.fr/>  
[http://www.oecd.org/document/46/0,3343,en\\_2649\\_34373\\_2412462\\_1\\_1\\_1\\_1,00.html](http://www.oecd.org/document/46/0,3343,en_2649_34373_2412462_1_1_1_1,00.html)  
[http://www.cepe.org/EPUB/easnet.dll/execreq/page?eas:dat\\_im=100088&eas:template\\_im=100087](http://www.cepe.org/EPUB/easnet.dll/execreq/page?eas:dat_im=100088&eas:template_im=100087)  
<http://wwwsp.inia.es/Investigacion/Departamentos/MA/Grupos/Ecotoxicologia/Paginas/introduccion.aspx>  
<http://www.uv.es/aetoxweb/grupos/ecotox/index.html>  
<http://www.alanwood.net/pesticides/sitemap.html>  
<http://busca-tox.com/>  
<http://worldwidescience.org/topicpages/b/biocide-free+antifouling+paints.html>  
<http://calpip.cdpr.ca.gov/product.cfm?letter=All>  
<http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/>

<http://www.epa.gov/scipoly/oscpendo/pubs/assayvalidation/status.htm>

<http://www.springbornsmithers.com/ecotox>

<http://ec.europa.eu/environment/biocides/basic.htm>

<http://www.hse.gov.uk/biocides/bpd/prepare.htm>

<http://umbbd.msi.umn.edu/search/index.html>

<http://www.daphnia.es/portada.asp>

<http://npic.orst.edu/about.es.html>

<http://www.pic.int/home.php?type=s&id=30&sid=30>

<http://www.dtsc.ca.gov/AssessingRisk/eco.cfm#EcoNOTE4>

<http://www.consumer.es/seguridad-alimentaria/ciencia-y-tecnologia/2002/11/27/4248.php>

## ***ANEXOS I: TABLAS ECOTOX BIOCIDAS***



BIOCIDA	CAS No./EINECS No.	FORMULA	PROPIEDADES FIS.	TOXICIDAD AMBIENTAL	DEGRADA - BI LIDAD	DATA BASE	PNEC µg/L
Bis(tributyltin)oxide	56-35-9 / 200-268-0	C <sub>24</sub> H <sub>54</sub> OSn <sub>2</sub>	Sol(w): 4 mg/L Pv: K <sub>ow</sub> Coef. Partic.. 5500 (32% sea water)	EC50(24h) <sub>Daph.Mg.</sub> : 13 -14 µg/L EC50(48h) <sub>Daph.Mg.</sub> : 4,6 µg/L LC50(96h) <sub>Fish cyprinododn varieg.</sub> : 5,05 µg/L LC50(96h) <sub>Fish lepomis macrochiru</sub> : 3,4 µg/L  LC50(96h) <sub>Pimephales promelas</sub> : 2,7 µg/L EC50(72h) <sub>marine unicell.algae</sub> : 0,33-1,03µg/L		IUCLID  NLM/HSDB EXTOXNET	4,6 · 10 <sup>-3</sup>
Tetrabutyltin	1461-25-2/215-960-8	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> Sn	Sol(w): 8,8 mg/L(20°C)	EC50(24h) <sub>Daph.Mg.</sub> : 1,6 mg/L EC50(48h) <sub>Daph.Mg.</sub> : 1,3 mg/L LC50(48h) <sub>Fish leuciscus idus</sub> : 0.009 mg/L		IUCLID	
Tetraoctyltin  Triphenyltin chloride  Tributyltin fluorure	3590-84-9/222-733-7	C <sub>32</sub> H <sub>68</sub> Sn	Sol(w): 0,0012 mg/L	EC50(24h) <sub>Daph.Mg.</sub> : ≥ 1 µg/L LC50(48h) <sub>Fish leuciscus idus</sub> : 0,4 µg/L EC50(30 min) <sub>photobac.phosph.</sub> : 0,63 µg/L		IUCLID NLM/HSDB	
Tributyltin methacrylate	2155-70-6	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> Sn		EC50(48h) <sub>Daph.Mg.</sub> : 18ppb (95%CI 15-21 ppb) EC50(96h) <sub>American oyster</sub> : 0,67 ppb		NLM/HSDB	
Dibutyltin dichloride	683-18-1/211-670-0	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> Sn	Sol(w): 320 mg/L(20°C)	EC50(24h) <sub>Daph.Mg.</sub> : 0,90 mg/L EC50(48h) <sub>Daph.Mg.</sub> : 0,55 mg/L		IUCLID	0,55
Diuron	330-54-1 /206-354-4 .	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O		EC50(48h) <sub>Daph.Mg.</sub> : 1,4 mg/L LC50(48h) <sub>aqua. inver.</sub> : 1-2,5 mg/L LC50(96h) <sub>fish leuciscus melatonus</sub> : 6,6 mg/L LC50(48h) <sub>fish</sub> : 4,3 – 42 mg/L		IUCLID NLM/HSDB IUCLID NLM/HSDB	1,4·10 <sup>-3</sup>

BIOCIDA	CAS No./EINECS No.	FORMULA	PROPIEDADES FIS.	TOXICIDAD AMBIENTAL	DEGRADA - BI LIDAD	DATA BASE	PNEC µg/L
Zineb  Thiram (Dimetilditiocarbamato...)	12122-67-7/235-180-1	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Zn		LC50(21dias) <sub>Daph.Mgs24 horas</sub> : 89 µg/L (95%C.I. 78-102 µg/L) LC50(48h) <sub>Daph.Mg</sub> : 970 µg/L (95% CI 560-1800 µg/L) LC50(96h) <sub>fish estuary salmo gairdneri</sub> : 29 mg/L LC50(96h) <sub>fish marine rasbora heter.</sub> : 250mg/L LC50(96h) <sub>perch</sub> : 2 mg/L		NLM/HSDB  IUCLID  EXTOXNET	0,97
Seanine 211 (DCOIT) dicloro-2-n-octil-4 isotiazol-3-ona	64359-81-5/264-843-8	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> NOSCl <sub>2</sub>		EC50(24h) <sub>Daph.Mg</sub> : 0,02 mg/L EC50(48h) <sub>pulga mar grande</sub> : 0,0052 mg/L LC50(96h) <sub>fish trucha irisada</sub> : 0,0027 mg/L EC50(48h) <sub>zooplankton</sub> :30,1/25,7/34,7µg/L		Dow Chemical  PAN pestic.	5,2·10 <sup>-3</sup>
Zinc pyrithione , Bis(1-hidroxy-2(1H)-pyridinethionato)zinc	13463-41- 7 Zn OMADINE	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Zn		EC50 : 9,65 µg/L en sedimento (*) LC50 <sub>Daph.Mg</sub> : 106 µg/L EC50(96h) <sub>Oyster</sub> : 22,0 µg/L		CNRS NLM/HSDB	0,106
Dicopper oxide Copper (I) oxide	1317-39-1/215-270-7	Cu <sub>2</sub> O		EC50(24h) <sub>Daph.Mg</sub> : 1,4 mg/L EC100(24h) <sub>Daph.Mg</sub> : 5,8 mg/L	Bacakground de 1,1 µg/L	IUCLID	5,0 (5,2 at 2,0 µg/L DOC)
Copper oxide  Copper hydroxide  Copper chloride  Copper pyrithionate ó Cu Omadine	1317-38-0/215-269-1	CuO	Las sales más soluble como: sulfato cobre (II), cloruro cobre(II) son generalmente mas toxicas que las menos solubles ( hidróxido cobre(II) , óxido cobre(II)	EC50(21 dias) <sub>chlorella stigmat saltwater</sub> :70µg/L LC50(96h) <sub>asiatic clam</sub> : ≥ 2600 µg/L LC50(96h) <sub>coho salmon</sub> : 286 µg/L		NLM/HSDB	7,8 a 27,2


BIOCIDA	CAS No./EINECS No.	FORMULA	PROPIEDADES FIS.	TOXICIDAD AMBIENTAL	DEGRADA - BI LIDAD	DATA BASE	PNEC µg/L
Tiocianato cuproso Sulfocyanide copper (I)	111-67-7/214-183-1	CuSCN	Generic copper compounds, copper salts	EC50(14 dias) <sub>selenastrum capricor.alga</sub> :85 µg/L EC50(72h) <sub>thalassiosira pseudonana,alga</sub> : 5 µg/L EC50(96h) <sub>nitschia closteriun,alga</sub> : 33 µg/L EC50(21 dias) <sub>chlorella stigmatoph.,alga</sub> : 70 µg/L LC50(96h) <sub>asiatic clam</sub> : ≥ 2600 µg/L LC50(96h) <sub>coho salmon</sub> : 286 µg/L EC10(28 dias) <sub>salmo gairdneri,larvae</sub> : 16,5 µg/L		NLM/HSDB	Estimado de 7,8 a 27,2
Tiocianato cuproso Sulfocyanide copper (I)	idem	CuSCN	Poco soluble Kps: $1,77 \cdot 10^{-13}$				7,8 a 27,2
Copper (II) sulfate pentahydrate	7758-99-8	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Sol(w): anhydrous form 230,500 mg/L Muy soluble 22g en 100g H <sub>2</sub> O a 25°C	LC50(96h) <sub>blue crab</sub> : 28,0 ppm copper LC50(96h) <sub>shrimp</sub> : 17,0 ppm LC50(96h) <sub>oyster</sub> : 5,8 ppm Copper sulfate is toxic to aquatic invertebrates, such as crab,shrimp and oysters.		NLM/HSDB	5,8 a 27,2
Acetato de cobre	142-71-2	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ·1/2 Cu		EC50(21 dias) <sub>chlorella stigmat saltwater</sub> :70µg/L LC50(96h) <sub>asiatic clam</sub> : ≥ 2600 µg/L LC50(96h) <sub>coho salmon</sub> : 286 µg/L			
Oxinato de cobre ó Copper 8-quinolinoleate							
Bromuro cobre (I)	7787-70-4	BrCu	Sol(w): ligeramente sol. en agua, Kps: $6,27 \cdot 10^{-9}$	EC50(21 dias) <sub>chlorella stigmat saltwater</sub> :70µg/L LC50(96h) <sub>asiatic clam</sub> : ≥ 2600 µg/L LC50(96h) <sub>coho salmon</sub> : 286 µg/L		NLM/HSDB	7,8 a 27,2

BIOCIDA	CAS No./EINECS No.	FORMULA	PROPIEDADES FIS.	TOXICIDAD AMBIENTAL	DEGRADA - BI LIDAD	DATA BASE	PNEC µg/L
Bromuro cobre (II)	7789-45-9	Br <sub>2</sub> Cu	Sol(w): 126 parts/100parts water	EC50(21 dias) <sub>chlorella stigmat saltwater</sub> :70µg/L LC50(96h) <sub>asiatic clam</sub> : ≥ 2600 µg/L LC50(96h) <sub>coho salmon</sub> : 286 µg/L		NLM/HSDB	7,8 a 27,2
Yoduro cobre (I)	7681-65-4	CuI	Sol(w): 0.008 g/100 cc. a 18°C, Kps: 1,27·10 <sup>-12</sup>			NLM/HSDB	7,8 a 27,2
Copper(I) cyanide	544-92-3	CuCN	Sol(w): practicam. insol. en agua, Kps: 3,47 · 10 <sup>-20</sup>				≤ 7,8
Copper naphthenate	1338-02-9			LC50(96h) <sub>pond snails</sub> : 0,39 mg/L (20°C)		EXTOXNET	
Tiocianato amónico	1762-95-4/217-175-6	CHNS.H <sub>3</sub> N	Sol(w): 1600 g/L (20°C)	LC100(1h) <sub>lepomis macro.</sub> : 280-300 mg/L LC100(1h) <sub>lepomis macro.</sub> : 200 mg/L LC100 <sub>salmo trutta</sub> : 200 mg/l		IUCLID NLM-HSDB	
Formaldehyde	50-00-0/200-001-8	CH <sub>2</sub> O	Sol(w): ca. 400g/L (18°C)	EC50(24h) <sub>dph. mag.</sub> : 52mg/L EC50(24h) <sub>dph. mag.juv.</sub> : 57 mg/L EC50(48h) <sub>dph. mag.juv.</sub> : 29 mg/L		IUCLID	
Tetracloroisofthalonitrilo	Chlorothalonil						
Rosin (colofonía)	8050-09-7/232-475-7		Sol(w): 130 mg/L(20°C)	EC50(24h) <sub>dph.mg.</sub> : 7,3-14,1 mg/L (Hoech EC50(24h) <sub>dph.mg.</sub> : 9,6mg/L ( Akzo )		IUCLID	

BIOCIDA	CAS No./EINECS No.	FORMULA	PROPIEDADES FIS.	TOXICIDAD AMBIENTAL	DEGRADA - BI LIDAD	DATA BASE	PNEC µg/L
			Log Pow	EC50(48h) <sub>dph.mg</sub> : 3,8-5,4 mg/L(Hoech) EC50(48h) <sub>dph.mg</sub> : 4,5 mg/L (Akzo)			
Mercuric oleate	1191-80-6	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> ·1/2 Hg	Sol(w): prac. Ins.			NLM-HSDB	aprox. 1,0
Propiconazole	60207-90-1/262-104-4	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>		EC50(48h) <sub>Dph. mg.</sub> : 10,2 mg/L		ICI ships paints	10,2
Tebuconazole				EC50(48h) <sub>Dph. mg.</sub> : 4,2 mg/L		ICI ships paints	4,2
Tolyfluanid				EC50(48h) <sub>Dph. mg.</sub> : 0,57 mg/L		ICI ships paints	0,57
Dichlorofluanid				EC50(48h) <sub>Dph. mg.</sub> : 0,57 mg/L		ICI ships paints	0,57 a 1,80
Cypermethrin				EC50(48h) <sub>Dph. mg.</sub> : 0,15 mg/L		ICI ships paints	0,15
Permethrin				EC50(48h) <sub>Dph. mg.</sub> : 0,60 µg/L		ICI ships paints	6·10 <sup>-4</sup>
Flufenoxuron				EC50(48h) <sub>Dph. mg.</sub> : 0,05 µg/L		ICI ships paints	5·10 <sup>-4</sup>
Irgarol ó Cybutryne	Fam. Triazinas						5,3 a 8,3
Tralopyril (Echonea)							
Medetomidina						NLM-HSDB	
Capsaizina							

BIOCIDA	CAS No./EINECS No.	FORMULA	PROPIEDADES FIS.	TOXICIDAD AMBIENTAL	DEGRADA - BI LIDAD	DATA BASE	PNEC µg/L
Pyridine-Triphenyl borane							aprox. 1,0
Polymeric 3-alkyl pyridinium salts de esponjas marinas.							
Fluoruro de tributil estaño							
Fluoruro de trifenil estaño							
Triphenyltin acetate				LC50(48h) <sub>Daph. mag.</sub> : 90 µg/L LC50(48h) <sub>Daph. mag.</sub> : 75 µg/L			0,090
Oxinos metálicos							
Quitosano de cobre							
4-Cloro-meta-cresol							
TCMTB							
FOLPET							
Trimethyltin chloride							

## Clasificación PBT según criterios medioambientales Canadá

Biocida	Toxicidad aguda EC(50)48h <i>Dp.Mg.</i>	Toxicidad Crónica NOEC	BCF (fish) Bioacumulación	Log Kow	Persistencia (vida media) T ½	Biodegradación (L/día)	Coefici. adsorción (koc) (Kd)	Leach Rate / conc. pintura	Solub H <sub>2</sub> O (20-25°C) <i>Report Envir.conc.</i>	Eficacia vs. <i>espec.mar</i>	Baremación Riesgo (Ptos.) (PBT Canadá)
<b>TBTO</b>	4,6 µg/L  <b>4 ptos.</b>	(21d.) Daph.mag.: 0,078 µg/L a 0,16 µg/L	3990 L/Kg (RAIS) hasta 10000 L/Kg(o.f.)	3,84  <b>3 ptos.</b>	w= 16,8 días sed.=493 días HLsea w.=9días HL sed.=162días <b>4 ptos.</b>	Deg.Bio.(20°C)w =0,041L/día Deg.Bio.(20°C)sed.= 0,0014 L/día	8000 Log Koc: 7,57 Koc: 4,6	0,1 µg/ cm2/día a 5µg/ cm2/día LRmed:2,5	4 mg/L	Barnacles ,algas y moluscos + eficaz	<b>11</b>
<b>DBTDC</b>	0,55 mg/L  <b>3 ptos.</b>	(21d.) Daph.mag.: 0,015 µg/L	4,97 L/Kg hasta 50	1,56 (1,89)  <b>1 pto.</b>	W lake = 150días (IUCLID) <b>3 ptos.</b>	Conc.ini.:4,2mg/día , 20días:0% 24días:2,4% ; 28días:5,5%	1860 Koc: 1,86	2,5 µg/ cm2/día a 4 µg/ cm2/día	320 mg/L	Biocida – eficaz TBT	<b>07</b>
<b>DIURON</b>	1,40 mg/L  <b>2 ptos.</b>	(21d.) Inv.acuat.: 0,096 mg/L  < 0,2 mg/L	14 L/Kg (RAIS) Log BCF: 1,4 a 2,16	2,68 (2,82) (2,78)  <b>1 pto.</b>	W=31,4 días  <b>2 ptos.</b>	Deg.Bio.(20°C) = 0,022 L/día  Limitada fotólisis , no biodegradable	109 logKoc:2,6 Koc: 3,4	68mg/m2/di a ó 0,8 a 3,3 µg/ cm2/día  5g/L a 80g/L	42 mg/L  <i>13 - 1000 ng/L</i>	Biocida contra musgos y algas	<b>05</b>
<b>Piritionato Zn (omadine)</b>	106 µg/L  EC50 entre 4,7 ppb y 400 ppb (camarón)  <b>3 ptos.</b>	(21d.) Inv. acuáticos 7,8 µg/L	Baja bioacumul. Muy poco persistente.	0,97  <b>0 ptos.</b>	HLw.abiotic =18,1 días  HL w.sea =15 días (Arch.Chemical) <b>1 pto.</b>	Deg.Abiotic.w.=0,038 Deg.Photo.w.=0,92 Deg.Bio.w.=0,176 Deg.Abiotic.sed.=8,13 Deg.Biotic.sed.=0,63 Fotólisis HL½ < 1 hora Biodegra.: 4 horas	Koc: 4,0 Kocs of 780- 2350 in soils and 3600- 10600 in the sediments	2,5 µg/ cm2/día a 3,3 µg/ cm2/día  2 – 4%	< 30 mg/L	Fungicida y algicida para soft fouling.	<b>04</b>
<b>Cobre Oxido</b>	5 mg/L  <b>3 ptos.</b>	(21 d.) Inv.acuáticos 10 µg/L	400-90000 1000 (IUCLID)	Biotic Ligand model  <b>2 ptos</b>	  <b>4 ptos.</b>	Muy persistente De 10 a 100 mg cobre/Kg sedimento como valores de fondo.	Kd: 30 m³/Kg	20 - 50 µg/cm2/d.	<0,007 mg/L <i>Conc. media aprox. 7 µg/L(Cu2+) puertos y marinas</i>	Biocida para hard fouling	<b>09</b>
<b>DCOIT (seanine)</b>	0,0052 mg/L, de 2 – 1300 µg/L <b>4 ptos.</b>	(21 d.) Inv.acuáticos 2,82 µg/L, de 0.6 – 15 µg/L	14 L/Kg	log Pow=3,59 ( 2,85) <b>2 ptos.</b>	HL s.w.=1 día HL sed.= 0,04 d. <b>1 pto.</b>	Deg.Abiotic.w.=0,05 l/d. Deg. Biolog. w.= 16,5 l/d.	Koc:15000  Log Koc: 4,19	2,5 µg/ cm2/día, de 0,1 – 5,1 1-3% conc.pint.	5 mg/L  < 300 ng/L	Ver tabla Fabricante  	<b>07</b>

## Clasificación PBT según criterios medioambientales Nueva Zelanda

Biocida	Toxicidad aguda EC(50)48h <i>Dp.Mg.</i>	Toxicidad Crónica NOEC	BCF (fish) Bioacumulación	Log Kow	Persistencia (vida media) T ½	Biodegradación (L/día)	Coefici. adsorción (Koc) (Kd)	Leach Rate / conc. pintura	Solub H <sub>2</sub> O (20-25°C) <i>Report Envir.conc.</i>	Eficacia vs. <i>espec.mar</i>	Baremación Riesgo (Ptos.) PBT (NZ)
<b>TBTO</b>	4,6 µg/L	(21d.) Daph.mag.: 0,078 µg/L a 0,16 µg/L <b>4 ptos.</b>	3990 L/Kg (RAIS) hasta 10000 L/Kg(o.f.)	3,84  <b>2 ptos.</b>	w= 16,8 días sed.=493 días HLsea w.=9días HL sed.=162días <b>4 ptos.</b>	Deg.Bio.(20°C)w =0,041L/día Deg.Bio.(20°C)sed.= 0,0014 L/día	8000 Log Koc: 7,57 Koc: 4,6	0,1 µg/ cm2/día a 5µg/ cm2/día LRmed:2,5	4 mg/L	Barnacles ,algas y moluscos + eficaz	<b>32</b>
<b>DBTDC</b>	0,55 mg/L	(21d.) Daph.mag.: 0,015 µg/L <b>4 ptos.</b>	4,97 L/Kg hasta 50	1,56 (1,89)  <b>1 pto.</b>	W lake = 150días (IUCLID)  <b>2 ptos.</b>	Conc.ini.:4,2mg/día , 20días:0% 24días:2,4% ; 28días:5,5%	1860 Koc: 1,86	2,5 µg/ cm2/día a 4 µg/ cm2/día	320 mg/L	Biocida – eficaz TBT	<b>08</b>
<b>DIURON</b>	1,40 mg/L	(21d.) Inv.acuat.: 0,096 mg/L < 0,2 mg/L <b>4 ptos</b>	14 L/Kg (RAIS) Log BCF: 1,4 a 2,16	2,68 (2,82) (2,78)  <b>1 pto.</b>	W=31,4 días  W= 14 a 27 días <b>1 pto.</b>	Deg.Bio.(20°C) = 0,022 L/día  Limitada fotólisis , no biodegradable	109 logKoc:2,6 Koc: 3,4	68mg/m2/di a ó 0,8 a 3,3 µg/ cm2/día  5g/L a 80g/L	42 mg/L ó 36,4mg/L  <i>13 - 1000 ng/L</i>	Biocida contra musgos y algas	<b>04</b>
<b>Piritionato Zn (omadine)</b>	106 µg/L EC50 entre 4,7 ppb y 400 ppb (camarón) CL50 crustaceos >100 µg/L	(21d.) Inv. acuáticos 7,8 µg/L  <b>4 ptos</b>	Baja bioacumul. Muy poco persistente.	0,97  <b>1 pto.</b>	HLw.abiotic =18,1 días HL w.sea =15 días (Arch.Chemical) <b>1 pto.</b>	Deg.Abiotic.w.=0,038 Deg.Photo.w.=0,92 Deg.Bio.w.=0,176 Deg.Abiotic.sed.=8,13 Deg.Biotic.sed.=0,63 Fotólisis HL½ < 1 hora Biodegra.: 4 horas	Koc: 4,0 Kocs of 780- 2350 in soils and 3600- 10600 in the sediments	2,5 µg/ cm2/día a 3,3 µg/ cm2/día  2 – 4%	< 30 mg/L 6,0 mg/L	Fungicida y algicida para soft fouling.	<b>04</b>
<b>Cobre Oxido</b>	5 mg/L	(21 d.) Inv.acuáticos 10 µg/L <b>4 ptos</b>	400-90000 1000 (IUCLID)	Biotic Ligand model  <b>2 ptos</b>	Muy persistente  <b>4 ptos.</b>	De 10 a 100 mg cobre/Kg sedimento como valores de fondo.	Kd: 30 m <sup>3</sup> /Kg	20 - 50 µg/cm2/d.	<0,007 mg/L <i>Conc. media aprox. 7 µg/L(Cu2+) puertos y marinas</i>	Biocida para hard fouling	<b>32</b>
<b>DCOIT (seanine)</b>	0,0052 mg/L, de 2 – 1300 µg/L	(21 d.) Inv.acuáticos 2,82 µg/L, de 0.6 – 15 µg/L  <b>4 ptos.</b>	14 L/Kg	log Pow=3,59 ( 2,85)  <b>2 ptos.</b>	HL s.w.=1 día HL sed.= 0,04 d.  <b>1 pto.</b>	Deg.Abiotic.w.=0,05 l/d. Deg. Biolog. w.= 16,5 l/d.	Koc:15000  Log Koc: 4,19	2,5 µg/ cm2/día, de 0,1 – 5,1 1-3% conc.pint.	5 mg/L  < 300 ng/L	Ver tabla Fabricante  	<b>08</b>



## ***ANEXO II: REGISTROS MODELIZACIONES MAMPEC***

### *Mampec - Result Sheet*

Run :  
Version : MamPec 2.5  
Run date : 16/05/2011 14:20:03  
Memo :

### *Input*

Environment : Commercial harbour  
Compound : **TBT Tributyltin oxide**  
Emission : Commercial Harbour TBT 100%  
Load : 1,96E+04:g/d

### *Results*

#### Total concentration in water

Maximum concentration	: 7,58E-01	:ug/l
95 % concentration	: 7,47E-01	:ug/l
Average concentration	: 2,59E-01	:ug/l
Median concentration	: 5,20E-02	:ug/l
Minimum concentration	: 7,24E-03	:ug/l

#### Dissolved concentration in water

Maximum concentration	: 7,20E-01	:ug/l
95 % concentration	: 7,10E-01	:ug/l
Average concentration	: 2,46E-01	:ug/l
Median concentration	: 4,95E-02	:ug/l
Minimum concentration	: 6,88E-03	:ug/l

#### Contaminant concentration on suspended solids

Maximum concentration	: 8,19E-01	:ug/g dw	: 2,87E+01	:ug/g OC
95 % concentration	: 8,08E-01	:ug/g dw	: 2,83E+01	:ug/g OC
Average concentration	: 2,80E-01	:ug/g dw	: 9,79E+00	:ug/g OC
Median concentration	: 5,63E-02	:ug/g dw	: 1,97E+00	:ug/g OC
Minimum concentration	: 7,83E-03	:ug/g dw	: 2,74E-01	:ug/g OC

#### Contaminant concentration in sediment after 1 year of use

Maximum concentration	: 3,98E-02	:ug/g dw	: 1,40E+00	:ug/g OC
95 % concentration	: 3,92E-02	:ug/g dw	: 1,38E+00	:ug/g OC
Average concentration	: 1,36E-02	:ug/g dw	: 4,76E-01	:ug/g OC
Median concentration	: 2,73E-03	:ug/g dw	: 9,59E-02	:ug/g OC
Minimum concentration	: 3,80E-04	:ug/g dw	: 1,33E-02	:ug/g OC

#### Contaminant concentration in sediment after 2 year of use

Maximum concentration	: 6,22E-02	:ug/g dw	: 2,18E+00	:ug/g OC
95 % concentration	: 6,13E-02	:ug/g dw	: 2,15E+00	:ug/g OC
Average concentration	: 2,12E-02	:ug/g dw	: 7,44E-01	:ug/g OC
Median concentration	: 4,27E-03	:ug/g dw	: 1,50E-01	:ug/g OC
Minimum concentration	: 5,95E-04	:ug/g dw	: 2,08E-02	:ug/g OC

#### Contaminant concentration in sediment after 5 year of use

Maximum concentration	: 8,59E-02	:ug/g dw	: 3,01E+00	:ug/g OC
95 % concentration	: 8,47E-02	:ug/g dw	: 2,97E+00	:ug/g OC
Average concentration	: 2,93E-02	:ug/g dw	: 1,03E+00	:ug/g OC
Median concentration	: 5,90E-03	:ug/g dw	: 2,07E-01	:ug/g OC
Minimum concentration	: 8,21E-04	:ug/g dw	: 2,88E-02	:ug/g OC

#### Contaminant concentration in sediment after 10 year of use

Maximum concentration	: 9,08E-02	:ug/ g dw	: 3,18E+00	:ug/ g OC
95 % concentration	: 8,95E-02	:ug/ g dw	: 3,14E+00	:ug/ g OC
Average concentration	: 3,10E-02	:ug/ g dw	: 1,09E+00	:ug/ g OC
Median concentration	: 6,23E-03	:ug/ g dw	: 2,19E-01	:ug/ g OC
Minimum concentration	: 8,67E-04	:ug/ g dw	: 3,04E-02	:ug/ g OC

#### Results in surrounding waters

##### Total concentration in water

Maximum concentration	: 2,38E-02	:ug/ l
95 % concentration	: 2,09E-02	:ug/ l
Average concentration	: 9,97E-03	:ug/ l
Median concentration	: 1,06E-02	:ug/ l
Minimum concentration	: 1,21E-08	:ug/ l

##### Dissolved concentration in water

Maximum concentration	: 2,26E-02	:ug/ l
95 % concentration	: 1,99E-02	:ug/ l
Average concentration	: 9,48E-03	:ug/ l
Median concentration	: 1,01E-02	:ug/ l
Minimum concentration	: 1,15E-08	:ug/ l

#### Contaminant concentration on suspended solids

Maximum concentration	: 2,57E-02	:ug/ g dw	: 9,00E-01	:ug/ g OC
95 % concentration	: 2,26E-02	:ug/ g dw	: 7,92E-01	:ug/ g OC
Average concentration	: 1,08E-02	:ug/ g dw	: 3,78E-01	:ug/ g OC
Median concentration	: 1,15E-02	:ug/ g dw	: 4,02E-01	:ug/ g OC
Minimum concentration	: 1,31E-08	:ug/ g dw	: 4,59E-07	:ug/ g OC

#### Contaminant concentration in sediment after 1 year of use

Maximum concentration	: 1,25E-03	:ug/g dw	: 4,38E-02	:ug/g OC
95 % concentration	: 1,10E-03	:ug/g dw	: 3,86E-02	:ug/g OC
Average concentration	: 5,24E-04	:ug/g dw	: 1,84E-02	:ug/g OC
Median concentration	: 5,57E-04	:ug/g dw	: 1,95E-02	:ug/g OC
Minimum concentration	: 6,37E-10	:ug/g dw	: 2,23E-08	:ug/g OC

#### Contaminant concentration in sediment after 2 year of use

Maximum concentration	: 1,95E-03	:ug/g dw	: 6,85E-02	:ug/g OC
95 % concentration	: 1,72E-03	:ug/g dw	: 6,03E-02	:ug/g OC
Average concentration	: 8,19E-04	:ug/g dw	: 2,87E-02	:ug/g OC
Median concentration	: 8,71E-04	:ug/g dw	: 3,05E-02	:ug/g OC
Minimum concentration	: 9,96E-10	:ug/g dw	: 3,49E-08	:ug/g OC

#### Contaminant concentration in sediment after 5 year of use

Maximum concentration	: 2,70E-03	:ug/g dw	: 9,45E-02	:ug/g OC
95 % concentration	: 2,37E-03	:ug/g dw	: 8,32E-02	:ug/g OC
Average concentration	: 1,13E-03	:ug/g dw	: 3,97E-02	:ug/g OC
Median concentration	: 1,20E-03	:ug/g dw	: 4,22E-02	:ug/g OC
Minimum concentration	: 1,38E-09	:ug/g dw	: 4,82E-08	:ug/g OC

#### Contaminant concentration in sediment after 10 year of use

Maximum concentration	: 2,85E-03	:ug/g dw	: 9,99E-02	:ug/g OC
95 % concentration	: 2,51E-03	:ug/g dw	: 8,79E-02	:ug/g OC
Average concentration	: 1,19E-03	:ug/g dw	: 4,19E-02	:ug/g OC
Median concentration	: 1,27E-03	:ug/g dw	: 4,45E-02	:ug/g OC
Minimum concentration	: 1,45E-09	:ug/g dw	: 5,09E-08	:ug/g OC

## MAMPEC - Input data sheet

### Compound

Name	:	TBT	
Description	:	TBT (TBTO y derivados)	
Molecular mass	:	290,04	:g/Mol
Vapor pressure	:	8,50E-05	:Pa
Solubility	:	1,90E+00	:g/m3
Octanol-water coefficient	:	3,80E+00	:(-) Log (Kow)
Kd	:	0,00E+00	:m3/kg
Koc	:	4,60E+00	:(-) Log(Koc), Koc expressed as l/kg OrganicCarbon
Henry's coefficient	:	2,00E-02	:Pa.m3/mol
Melting temperature	:	0,0	:oC
pKa	:	0,0	:(-)
in water			
Biological degradation rate	:	4,10E-02	:1/d
Hydrolytic degradation rate	:	0,00E+00	:1/d
Photolytic degradation rate	:	0,00E+00	:1/d
in sediment			
Biological degradation rate	:	1,40E-03	:1/d
Hydrolytic degradation rate	:	0,00E+00	:1/d
Photolytic degradation rate	:	0,00E+00	:1/d
Advanced Photodegradation calculation	:		
Reference	:		

### Environment

Description	:	Commercial harbour	
Silt concentration	:	35,0	:g/m3
Particular organic carbon conc	:	1,0	:g Organic Carbon/m3
Dissolved organic carbon conc	:	2,0	:g/m3
Temperature	:	15,0	:oC

Salinity	: 3,00E+01	:s.e.	
Depth well-mixed sediment top layer	: 2,00E-01	: m	
Sediment density	: 1,000E+03	:kg/m3	
Fraction organic carbon in sediment	: 2,852E-02	:--	
Nett sedimentation velocity	: 1,00E+00	:m/d	
pH	: 7,5	:(-)	
Chlorophyll	: 3,00	:ug/l	
Latitude	: 50,00	degrees NH	
Background concentrations	: 0,00E+00	:ug/l	
Average windspeed	: 0,00	:m/s	
Fraction wind perpendicular to harbour	: 0,00	:--	
Daily maximum non tidal water level change	: 0,00		:m
Length of river, not part of harbor (x1)	: 2000	:m	
Width of harbor (y1)	: 2000	:m	
Length of harbor (x2)	: 10000	:m	
Width of river (y2)	: 500	:m	
Depth of harbor	: 20	:m	
Length of open harbour mouth (x3)	: 5000	:m	
Flow	: 1,5	:m/s	
Flow of flushing into harbor	: 0	:m3/s	
Tidal height	: 1,5	:m	
Density difference	: 0,8	:kg/m3	
Density difference flushing	: 0	:kg/m3	
Tidal period	: 12,41	:h	
Exchange surface	: 100000	:m2	
Depth at harbour mouth	: 20	:m	
Height underwater dam at mouth	: 0	:m	
Width underwater dam at mouth	: 0	:m	
Exchange volume in 1 tidal period	: 259090000	:m3	

### *Emission*

Description	: Commercial Harbour TBT 100%	
Load	: 19569	:g/d
Loading due to moving ships	: 1557,12	:g/d
Loading due to ships at berth	: 18011,88	:g/d
Leaching rate moving ships	: 4	:ug/cm2/d
Leaching rate ships at berth	: 4	:ug/cm2/d
Number of ships at berth (Class 1)	: 0	
Number of ships at berth (Class 2)	: 0	
Number of ships at berth (Class 3)	: 57	
Number of ships at berth (Class 4)	: 25,5	
Number of ships at berth (Class 5)	: 24,5	
Number of ships at berth (Class 6)	: 5,5	
Number of ships at berth (Class 7)	: 7,5	
Number of ships at berth (Class 8)	: 1,5	
Number of ships at berth (Class 9)	: 0	
Number of ships at berth (Class 10)	: 0	
Number of moving ships (Class 1)	: 0	
Number of moving ships (Class 2)	: 0	
Number of moving ships (Class 3)	: 8,75	
Number of moving ships (Class 4)	: 2,15	
Number of moving ships (Class 5)	: 2,05	
Number of moving ships (Class 6)	: 0,5	
Number of moving ships (Class 7)	: 0,6	
Number of moving ships (Class 8)	: 0,1	
Number of moving ships (Class 9)	: 0	
Number of moving ships (Class 10)	: 0	
Application factor (Class 1)	: 0	:%
Application factor (Class 2)	: 100	:%
Application factor (Class 3)	: 100	:%
Application factor (Class 4)	: 100	:%
Application factor (Class 5)	: 100	:%
Application factor (Class 6)	: 100	:%



Application factor (Class 7)	: 100	:%	
Application factor (Class 8)	: 100	:%	
Application factor (Class 9)	: 100	:%	
Application factor (Class 10)	: 100	:%	
Underwater ship area (Class 1)	: 20	:m2	
Underwater ship area (Class 2)	: 120	:m2	
Underwater ship area (Class 3)	: 450	:m2	
Underwater ship area (Class 4)	: 3061	:m2	
Underwater ship area (Class 5)	: 5999	:m2	
Underwater ship area (Class 6)	: 9917	:m2	
Underwater ship area (Class 7)	: 14814	:m2	
Underwater ship area (Class 8)	: 22645	:m2	
Underwater ship area (Class 9)	: 27547	:m2	
Underwater ship area (Class 10)	: 39668	:m2	
Ship Length (Class 1)	: 0–10	:m	
Ship Length (Class 2)	: 10–50	:m	
Ship Length (Class 3)	: 50–100		:m
Ship Length (Class 4)	: 100–150	:m	
Ship Length (Class 5)	: 150–200	:m	
Ship Length (Class 6)	: 200–250	:m	
Ship Length (Class 7)	: 250–300	:m	
Ship Length (Class 8)	: 300–350	:m	
Ship Length (Class 9)	: 350–400	:m	
Ship Length (Class 10)	: > 400	:m	
Reference	:		

### *Mampec - Result Sheet*

Run :  
Version : MamPec 2.5  
Run date : 16/05/2011 14:12:23  
Memo :

### *Input*

Environment : Commercial harbour  
Compound : **dibutyltin dichloride**  
Emission : Commercial Harbour Biocide 100%  
Load : 1,22E+04:g/d

### *Results*

#### Total concentration in water

Maximum concentration	: 2,66E-01	:ug/l
95 % concentration	: 2,60E-01	:ug/l
Average concentration	: 9,78E-02	:ug/l
Median concentration	: 2,91E-02	:ug/l
Minimum concentration	: 4,39E-03	:ug/l

#### Dissolved concentration in water

Maximum concentration	: 2,66E-01	:ug/l
95 % concentration	: 2,60E-01	:ug/l
Average concentration	: 9,78E-02	:ug/l
Median concentration	: 2,91E-02	:ug/l
Minimum concentration	: 4,39E-03	:ug/l

#### Contaminant concentration on suspended solids

Maximum concentration	: 5,51E-04	:ug/g dw	: 1,93E-02	:ug/g OC
95 % concentration	: 5,38E-04	:ug/g dw	: 1,88E-02	:ug/g OC
Average concentration	: 2,02E-04	:ug/g dw	: 7,09E-03	:ug/g OC
Median concentration	: 6,02E-05	:ug/g dw	: 2,11E-03	:ug/g OC
Minimum concentration	: 9,09E-06	:ug/g dw	: 3,18E-04	:ug/g OC

#### Contaminant concentration in sediment after 1 year of use

Maximum concentration	: 3,41E-05	:ug/g dw	: 1,20E-03	:ug/g OC
95 % concentration	: 3,33E-05	:ug/g dw	: 1,17E-03	:ug/g OC
Average concentration	: 1,25E-05	:ug/g dw	: 4,39E-04	:ug/g OC
Median concentration	: 3,72E-06	:ug/g dw	: 1,31E-04	:ug/g OC
Minimum concentration	: 5,63E-07	:ug/g dw	: 1,97E-05	:ug/g OC

#### Contaminant concentration in sediment after 2 year of use

Maximum concentration	: 6,61E-05	:ug/g dw	: 2,32E-03	:ug/g OC
95 % concentration	: 6,45E-05	:ug/g dw	: 2,26E-03	:ug/g OC
Average concentration	: 2,43E-05	:ug/g dw	: 8,51E-04	:ug/g OC
Median concentration	: 7,22E-06	:ug/g dw	: 2,53E-04	:ug/g OC
Minimum concentration	: 1,09E-06	:ug/g dw	: 3,82E-05	:ug/g OC

#### Contaminant concentration in sediment after 5 year of use

Maximum concentration	: 1,51E-04	:ug/g dw	: 5,28E-03	:ug/g OC
95 % concentration	: 1,47E-04	:ug/g dw	: 5,15E-03	:ug/g OC
Average concentration	: 5,53E-05	:ug/g dw	: 1,94E-03	:ug/g OC
Median concentration	: 1,64E-05	:ug/g dw	: 5,77E-04	:ug/g OC
Minimum concentration	: 2,49E-06	:ug/g dw	: 8,71E-05	:ug/g OC

### Contaminant concentration in sediment after 10 year of use

Maximum concentration	: 2,60E-04	:ug/ g dw	: 9,12E-03	:ug/ g OC
95 % concentration	: 2,54E-04	:ug/ g dw	: 8,90E-03	:ug/ g OC
Average concentration	: 9,56E-05	:ug/ g dw	: 3,35E-03	:ug/ g OC
Median concentration	: 2,84E-05	:ug/ g dw	: 9,96E-04	:ug/ g OC
Minimum concentration	: 4,29E-06	:ug/ g dw	: 1,50E-04	:ug/ g OC

### Results in surrounding waters

#### Total concentration in water

Maximum concentration	: 1,24E-02	:ug/ l
95 % concentration	: 1,09E-02	:ug/ l
Average concentration	: 5,42E-03	:ug/ l
Median concentration	: 5,79E-03	:ug/ l
Minimum concentration	: 7,35E-09	:ug/ l

#### Dissolved concentration in water

Maximum concentration	: 1,24E-02	:ug/ l
95 % concentration	: 1,09E-02	:ug/ l
Average concentration	: 5,42E-03	:ug/ l
Median concentration	: 5,79E-03	:ug/ l
Minimum concentration	: 7,35E-09	:ug/ l

### Contaminant concentration on suspended solids

Maximum concentration	: 2,56E-05	:ug/ g dw	: 8,95E-04	:ug/ g OC
95 % concentration	: 2,26E-05	:ug/ g dw	: 7,92E-04	:ug/ g OC
Average concentration	: 1,12E-05	:ug/ g dw	: 3,93E-04	:ug/ g OC
Median concentration	: 1,20E-05	:ug/ g dw	: 4,19E-04	:ug/ g OC
Minimum concentration	: 1,52E-11	:ug/ g dw	: 5,32E-10	:ug/ g OC

#### Contaminant concentration in sediment after 1 year of use

Maximum concentration	: 1,58E-06	:ug/g dw	: 5,55E-05	:ug/g OC
95 % concentration	: 1,40E-06	:ug/g dw	: 4,91E-05	:ug/g OC
Average concentration	: 6,95E-07	:ug/g dw	: 2,43E-05	:ug/g OC
Median concentration	: 7,41E-07	:ug/g dw	: 2,60E-05	:ug/g OC
Minimum concentration	: 9,41E-13	:ug/g dw	: 3,30E-11	:ug/g OC

#### Contaminant concentration in sediment after 2 year of use

Maximum concentration	: 3,07E-06	:ug/g dw	: 1,07E-04	:ug/g OC
95 % concentration	: 2,71E-06	:ug/g dw	: 9,51E-05	:ug/g OC
Average concentration	: 1,35E-06	:ug/g dw	: 4,72E-05	:ug/g OC
Median concentration	: 1,44E-06	:ug/g dw	: 5,04E-05	:ug/g OC
Minimum concentration	: 1,82E-12	:ug/g dw	: 6,39E-11	:ug/g OC

#### Contaminant concentration in sediment after 5 year of use

Maximum concentration	: 6,99E-06	:ug/g dw	: 2,45E-04	:ug/g OC
95 % concentration	: 6,18E-06	:ug/g dw	: 2,17E-04	:ug/g OC
Average concentration	: 3,07E-06	:ug/g dw	: 1,08E-04	:ug/g OC
Median concentration	: 3,27E-06	:ug/g dw	: 1,15E-04	:ug/g OC
Minimum concentration	: 4,16E-12	:ug/g dw	: 1,46E-10	:ug/g OC

#### Contaminant concentration in sediment after 10 year of use

Maximum concentration	: 1,21E-05	:ug/g dw	: 4,23E-04	:ug/g OC
95 % concentration	: 1,07E-05	:ug/g dw	: 3,74E-04	:ug/g OC
Average concentration	: 5,30E-06	:ug/g dw	: 1,86E-04	:ug/g OC
Median concentration	: 5,65E-06	:ug/g dw	: 1,98E-04	:ug/g OC
Minimum concentration	: 7,18E-12	:ug/g dw	: 2,52E-10	:ug/g OC

## MAMPEC - Input data sheet

### Compound

Name	:	dibutyltin dichloride	
Description	:	dibutyltin dichloride	
Molecular mass	:	300,	:g/Mol
Vapor pressure	:	1,05E+04	:Pa
Solubility	:	9,20E+01	:g/m3
Octanol-water coefficient	:	1,56E+00	:(-) Log (Kow)
Kd	:	0,00E+00	:m3/kg
Koc	:	1,86E+00	:(-) Log(Koc), Koc expressed as l/kg OrganicCarbon
Henry's coefficient	:	3,13E+02	:Pa.m3/mol
Melting temperature	:	42,0	:oC
pKa	:	14,0	:(-)
in water			
Biological degradation rate	:	0,00E+00	:1/d
Hydrolytic degradation rate	:	0,00E+00	:1/d
Photolytic degradation rate	:	0,00E+00	:1/d
in sediment			
Biological degradation rate	:	0,00E+00	:1/d
Hydrolytic degradation rate	:	0,00E+00	:1/d
Photolytic degradation rate	:	0,00E+00	:1/d
Advanced Photodegradation calculation	:	False	
Reference	:		

## Environment

Description	: Commercial harbour	
Silt concentration	: 35,0	:g/m3
Particular organic carbon conc	: 1,0	:g Organic Carbon/m3
Dissolved organic carbon conc	: 2,0	:g/m3
Temperature	: 15,0	:oC
Salinity	: 3,00E+01	:s.e.
Depth well-mixed sediment top layer	: 2,00E-01	: m
Sediment density	: 1,000E+03	:kg/m3
Fraction organic carbon in sediment	: 2,852E-02	: -/-
Nett sedimentation velocity	: 1,00E+00	:m/d
pH	: 7,5	:(-)
Chlorophyll	: 3,00	:ug/l
Latitude	: 50,00	degrees NH
Background concentrations	: 0,00E+00	:ug/l
Average windspeed	: 0,00	:m/s
Fraction wind perpendicular to harbour	: 0,00	: -/-
Daily maximum non tidal water level change	: 0,00	:m
Length of river, not part of harbor (x1)	: 2000	:m
Width of harbor (y1)	: 2000	:m
Length of harbor (x2)	: 10000	:m
Width of river (y2)	: 500	:m
Depth of harbor	: 20	:m
Length of open harbour mouth (x3)	: 5000	:m
Flow	: 1,5	:m/s
Flow of flushing into harbor	: 0	:m3/s
Tidal height	: 1,5	:m
Density difference	: 0,8	:kg/m3
Density difference flushing	: 0	:kg/m3
Tidal period	: 12,41	:h
Exchange surface	: 100000	:m2
Depth at harbour mouth	: 20	:m
Height underwater dam at mouth	: 0	:m
Width underwater dam at mouth	: 0	:m

Exchange volume in 1 tidal period : 259090000 :m3  
Reference :

### *Emission*

Description : Commercial Harbour Biocide 100%  
Load : 12230,625 :g/d  
Loading due to moving ships : 973,2 :g/d  
Loading due to ships at berth : 11257,425 :g/d  
Leaching rate moving ships : 2,5 :ug/cm2/d  
Leaching rate ships at berth : 2,5 :ug/cm2/d  
Number of ships at berth (Class 1) : 0  
Number of ships at berth (Class 2) : 0  
Number of ships at berth (Class 3) : 57  
Number of ships at berth (Class 4) : 25,5  
Number of ships at berth (Class 5) : 24,5  
Number of ships at berth (Class 6) : 5,5  
Number of ships at berth (Class 7) : 7,5  
Number of ships at berth (Class 8) : 1,5  
Number of ships at berth (Class 9) : 0  
Number of ships at berth (Class 10) : 0  
Number of moving ships (Class 1) : 0  
Number of moving ships (Class 2) : 0  
Number of moving ships (Class 3) : 8,75  
Number of moving ships (Class 4) : 2,15  
Number of moving ships (Class 5) : 2,05  
Number of moving ships (Class 6) : 0,5  
Number of moving ships (Class 7) : 0,6  
Number of moving ships (Class 8) : 0,1  
Number of moving ships (Class 9) : 0  
Number of moving ships (Class 10) : 0  
Application factor (Class 1) : 0 :%  
Application factor (Class 2) : 100 :%



Application factor (Class 3)	: 100	:%	
Application factor (Class 4)	: 100	:%	
Application factor (Class 5)	: 100	:%	
Application factor (Class 6)	: 100	:%	
Application factor (Class 7)	: 100	:%	
Application factor (Class 8)	: 100	:%	
Application factor (Class 9)	: 100	:%	
Application factor (Class 10)	: 100	:%	
Underwater ship area (Class 1)	: 20	:m2	
Underwater ship area (Class 2)	: 120	:m2	
Underwater ship area (Class 3)	: 450	:m2	
Underwater ship area (Class 4)	: 3061	:m2	
Underwater ship area (Class 5)	: 5999	:m2	
Underwater ship area (Class 6)	: 9917	:m2	
Underwater ship area (Class 7)	: 14814	:m2	
Underwater ship area (Class 8)	: 22645	:m2	
Underwater ship area (Class 9)	: 27547	:m2	
Underwater ship area (Class 10)	: 39668	:m2	
Ship Length (Class 1)	: 0–10	:m	
Ship Length (Class 2)	: 10–50	:m	
Ship Length (Class 3)	: 50–100		:m
Ship Length (Class 4)	: 100–150	:m	
Ship Length (Class 5)	: 150–200	:m	
Ship Length (Class 6)	: 200–250	:m	
Ship Length (Class 7)	: 250–300	:m	
Ship Length (Class 8)	: 300–350	:m	
Ship Length (Class 9)	: 350–400	:m	
Ship Length (Class 10)	: > 400	:m	
Reference	: test		

### *Mampec - Result Sheet*

Run :  
Version : MamPec 2.5  
Run date : 16/05/2011 14:26:22  
Memo :

### *Input*

Environment : **Commercial harbour**  
Compound : **Diuron (Diclorofenil dimetil urea)**  
Emission : **Commercial Harbour Biocide 100%**  
Load : 1,22E+04:g/d

### *Results*

#### Total concentration in water

Maximum concentration	: 5,79E-01	:ug/l
95 % concentration	: 5,73E-01	:ug/l
Average concentration	: 1,94E-01	:ug/l
Median concentration	: 3,39E-02	:ug/l
Minimum concentration	: 4,56E-03	:ug/l

#### Dissolved concentration in water

Maximum concentration	: 5,77E-01	:ug/l
95 % concentration	: 5,71E-01	:ug/l
Average concentration	: 1,93E-01	:ug/l
Median concentration	: 3,38E-02	:ug/l
Minimum concentration	: 4,54E-03	:ug/l

#### Contaminant concentration on suspended solids

Maximum concentration	: 4,14E-02	:ug/g dw	: 1,45E+00	:ug/g OC
95 % concentration	: 4,10E-02	:ug/g dw	: 1,43E+00	:ug/g OC
Average concentration	: 1,39E-02	:ug/g dw	: 4,85E-01	:ug/g OC
Median concentration	: 2,43E-03	:ug/g dw	: 8,49E-02	:ug/g OC
Minimum concentration	: 3,26E-04	:ug/g dw	: 1,14E-02	:ug/g OC

#### Contaminant concentration in sediment after 1 year of use

Maximum concentration	: 2,56E-03	:ug/g dw	: 8,99E-02	:ug/g OC
95 % concentration	: 2,53E-03	:ug/g dw	: 8,88E-02	:ug/g OC
Average concentration	: 8,57E-04	:ug/g dw	: 3,01E-02	:ug/g OC
Median concentration	: 1,50E-04	:ug/g dw	: 5,26E-03	:ug/g OC
Minimum concentration	: 2,02E-05	:ug/g dw	: 7,07E-04	:ug/g OC

#### Contaminant concentration in sediment after 2 year of use

Maximum concentration	: 4,97E-03	:ug/g dw	: 1,74E-01	:ug/g OC
95 % concentration	: 4,91E-03	:ug/g dw	: 1,72E-01	:ug/g OC
Average concentration	: 1,66E-03	:ug/g dw	: 5,83E-02	:ug/g OC
Median concentration	: 2,91E-04	:ug/g dw	: 1,02E-02	:ug/g OC
Minimum concentration	: 3,91E-05	:ug/g dw	: 1,37E-03	:ug/g OC

#### Contaminant concentration in sediment after 5 year of use

Maximum concentration	: 1,13E-02	:ug/g dw	: 3,97E-01	:ug/g OC
95 % concentration	: 1,12E-02	:ug/g dw	: 3,93E-01	:ug/g OC
Average concentration	: 3,79E-03	:ug/g dw	: 1,33E-01	:ug/g OC
Median concentration	: 6,63E-04	:ug/g dw	: 2,33E-02	:ug/g OC
Minimum concentration	: 8,91E-05	:ug/g dw	: 3,13E-03	:ug/g OC

### Contaminant concentration in sediment after 10 year of use

Maximum concentration	: 1,96E-02	:ug/g dw	: 6,86E-01	:ug/g OC
95 % concentration	: 1,93E-02	:ug/g dw	: 6,78E-01	:ug/g OC
Average concentration	: 6,54E-03	:ug/g dw	: 2,29E-01	:ug/g OC
Median concentration	: 1,15E-03	:ug/g dw	: 4,02E-02	:ug/g OC
Minimum concentration	: 1,54E-04	:ug/g dw	: 5,40E-03	:ug/g OC

### Results in surrounding waters

#### Total concentration in water

Maximum concentration	: 1,60E-02	:ug/l
95 % concentration	: 1,41E-02	:ug/l
Average concentration	: 6,59E-03	:ug/l
Median concentration	: 6,85E-03	:ug/l
Minimum concentration	: 7,64E-09	:ug/l

#### Dissolved concentration in water

Maximum concentration	: 1,60E-02	:ug/l
95 % concentration	: 1,40E-02	:ug/l
Average concentration	: 6,57E-03	:ug/l
Median concentration	: 6,83E-03	:ug/l
Minimum concentration	: 7,61E-09	:ug/l

### Contaminant concentration on suspended solids

Maximum concentration	: 1,15E-03	:ug/g dw	: 4,01E-02	:ug/g OC
95 % concentration	: 1,01E-03	:ug/g dw	: 3,52E-02	:ug/g OC
Average concentration	: 4,72E-04	:ug/g dw	: 1,65E-02	:ug/g OC
Median concentration	: 4,90E-04	:ug/g dw	: 1,71E-02	:ug/g OC
Minimum concentration	: 5,46E-10	:ug/g dw	: 1,91E-08	:ug/g OC

#### Contaminant concentration in sediment after 1 year of use

Maximum concentration	: 7,09E-05	:ug/g dw	: 2,49E-03	:ug/g OC
95 % concentration	: 6,23E-05	:ug/g dw	: 2,18E-03	:ug/g OC
Average concentration	: 2,92E-05	:ug/g dw	: 1,02E-03	:ug/g OC
Median concentration	: 3,03E-05	:ug/g dw	: 1,06E-03	:ug/g OC
Minimum concentration	: 3,38E-11	:ug/g dw	: 1,19E-09	:ug/g OC

#### Contaminant concentration in sediment after 2 year of use

Maximum concentration	: 1,37E-04	:ug/g dw	: 4,82E-03	:ug/g OC
95 % concentration	: 1,21E-04	:ug/g dw	: 4,23E-03	:ug/g OC
Average concentration	: 5,66E-05	:ug/g dw	: 1,98E-03	:ug/g OC
Median concentration	: 5,87E-05	:ug/g dw	: 2,06E-03	:ug/g OC
Minimum concentration	: 6,55E-11	:ug/g dw	: 2,30E-09	:ug/g OC

#### Contaminant concentration in sediment after 5 year of use

Maximum concentration	: 3,13E-04	:ug/g dw	: 1,10E-02	:ug/g OC
95 % concentration	: 2,75E-04	:ug/g dw	: 9,65E-03	:ug/g OC
Average concentration	: 1,29E-04	:ug/g dw	: 4,52E-03	:ug/g OC
Median concentration	: 1,34E-04	:ug/g dw	: 4,70E-03	:ug/g OC
Minimum concentration	: 1,49E-10	:ug/g dw	: 5,24E-09	:ug/g OC

#### Contaminant concentration in sediment after 10 year of use

Maximum concentration	: 5,41E-04	:ug/g dw	: 1,90E-02	:ug/g OC
95 % concentration	: 4,75E-04	:ug/g dw	: 1,67E-02	:ug/g OC
Average concentration	: 2,23E-04	:ug/g dw	: 7,81E-03	:ug/g OC
Median concentration	: 2,31E-04	:ug/g dw	: 8,11E-03	:ug/g OC
Minimum concentration	: 2,58E-10	:ug/g dw	: 9,04E-09	:ug/g OC

## MAMPEC - Input data sheet

### Compound

Name	:	Preventol A6	
Description	:	Diuron (DCFDMU))	
Molecular mass	:	233,1	:g/Mol
Vapor pressure	:	2,30E-07	:Pa
Solubility	:	3,50E+01	:g/m3
Octanol-water coefficient	:	2,82E+00	:(-) Log (Kow)
Kd	:	0,00E+00	:m3/kg
Koc	:	3,40E+00	:(-) Log(Koc), Koc expressed as l/kg OrganicCarbon
Henry's coefficient	:	1,53E-06	:Pa.m3/mol
Melting temperature	:	156,0	:oC
pKa	:	14,0	:(-)
in water			
Biological degradation rate	:	2,20E-02	:1/d
Hydrolytic degradation rate	:	0,00E+00	:1/d
Photolytic degradation rate	:	0,00E+00	:1/d
in sediment			
Biological degradation rate	:	0,00E+00	:1/d
Hydrolytic degradation rate	:	0,00E+00	:1/d
Photolytic degradation rate	:	0,00E+00	:1/d
Advanced Photodegradation calculation	:		
Reference	:		

## Environment

Description	: Commercial harbour	
Silt concentration	: 35,0	:g/m3
Particular organic carbon conc	: 1,0	:g Organic Carbon/m3
Dissolved organic carbon conc	: 2,0	:g/m3
Temperature	: 15,0	:oC
Salinity	: 3,00E+01	:s.e.
Depth well-mixed sediment top layer	: 2,00E-01	: m
Sediment density	: 1,000E+03	:kg/m3
Fraction organic carbon in sediment	: 2,852E-02	:--
Nett sedimentation velocity	: 1,00E+00	:m/d
pH	: 7,5	:(-)
Chlorophyll	: 3,00	:ug/l
Latitude	: 50,00	degrees NH
Background concentrations	: 0,00E+00	:ug/l
Average windspeed	: 0,00	:m/s
Fraction wind perpendicular to harbour	: 0,00	:--
Daily maximum non tidal water level change	: 0,00	:m
Length of river, not part of harbor (x1)	: 2000	:m
Width of harbor (y1)	: 2000	:m
Length of harbor (x2)	: 10000	:m
Width of river (y2)	: 500	:m
Depth of harbor	: 20	:m
Length of open harbour mouth (x3)	: 5000	:m
Flow	: 1,5	:m/s
Flow of flushing into harbor	: 0	:m3/s
Tidal height	: 1,5	:m
Density difference	: 0,8	:kg/m3
Density difference flushing	: 0	:kg/m3
Tidal period	: 12,41	:h
Exchange surface	: 100000	:m2
Depth at harbour mouth	: 20	:m
Height underwater dam at mouth	: 0	:m
Width underwater dam at mouth	: 0	:m

Exchange volume in 1 tidal period	: 259090000	:m3
Reference	:	

### *Emission*

Description	: Commercial Harbour Biocide 100%	
Load	: 12230,625	:g/d
Loading due to moving ships	: 973,2	:g/d
Loading due to ships at berth	: 11257,425	:g/d
Leaching rate moving ships	: 2,5	:ug/cm2/d
Leaching rate ships at berth	: 2,5	:ug/cm2/d
Number of ships at berth (Class 1)	: 0	
Number of ships at berth (Class 2)	: 0	
Number of ships at berth (Class 3)	: 57	
Number of ships at berth (Class 4)	: 25,5	
Number of ships at berth (Class 5)	: 24,5	
Number of ships at berth (Class 6)	: 5,5	
Number of ships at berth (Class 7)	: 7,5	
Number of ships at berth (Class 8)	: 1,5	
Number of ships at berth (Class 9)	: 0	
Number of ships at berth (Class 10)	: 0	
Number of moving ships (Class 1)	: 0	
Number of moving ships (Class 2)	: 0	
Number of moving ships (Class 3)	: 8,75	
Number of moving ships (Class 4)	: 2,15	
Number of moving ships (Class 5)	: 2,05	
Number of moving ships (Class 6)	: 0,5	
Number of moving ships (Class 7)	: 0,6	
Number of moving ships (Class 8)	: 0,1	
Number of moving ships (Class 9)	: 0	
Number of moving ships (Class 10)	: 0	
Application factor (Class 1)	: 0	:%
Application factor (Class 2)	: 100	:%



Application factor (Class 3)	: 100	:%	
Application factor (Class 4)	: 100	:%	
Application factor (Class 5)	: 100	:%	
Application factor (Class 6)	: 100	:%	
Application factor (Class 7)	: 100	:%	
Application factor (Class 8)	: 100	:%	
Application factor (Class 9)	: 100	:%	
Application factor (Class 10)	: 100	:%	
Underwater ship area (Class 1)	: 20	:m2	
Underwater ship area (Class 2)	: 120	:m2	
Underwater ship area (Class 3)	: 450	:m2	
Underwater ship area (Class 4)	: 3061	:m2	
Underwater ship area (Class 5)	: 5999	:m2	
Underwater ship area (Class 6)	: 9917	:m2	
Underwater ship area (Class 7)	: 14814	:m2	
Underwater ship area (Class 8)	: 22645	:m2	
Underwater ship area (Class 9)	: 27547	:m2	
Underwater ship area (Class 10)	: 39668	:m2	
Ship Length (Class 1)	: 0–10	:m	
Ship Length (Class 2)	: 10–50	:m	
Ship Length (Class 3)	: 50–100		:m
Ship Length (Class 4)	: 100–150	:m	
Ship Length (Class 5)	: 150–200	:m	
Ship Length (Class 6)	: 200–250	:m	
Ship Length (Class 7)	: 250–300	:m	
Ship Length (Class 8)	: 300–350	:m	
Ship Length (Class 9)	: 350–400	:m	
Ship Length (Class 10)	: > 400	:m	
Reference	: test		

### *Mampec - Result Sheet*

Run :  
Version : MamPec 2.5  
Run date : 16/05/2011 14:43:45  
Memo :

### *Input*

Environment : **Commercial harbour**  
Compound : **Zinc Omadine (ZnPT)**  
Emission : **Commercial Harbour Biocide 100%**  
Load : 1,22E+04:g/d

### *Results*

#### Total concentration in water

Maximum concentration	: 3,29E-02	:ug/l
95 % concentration	: 3,08E-02	:ug/l
Average concentration	: 1,76E-02	:ug/l
Median concentration	: 1,78E-02	:ug/l
Minimum concentration	: 2,83E-03	:ug/l

#### Dissolved concentration in water

Maximum concentration	: 3,25E-02	:ug/l
95 % concentration	: 3,04E-02	:ug/l
Average concentration	: 1,74E-02	:ug/l
Median concentration	: 1,76E-02	:ug/l
Minimum concentration	: 2,80E-03	:ug/l

#### Contaminant concentration on suspended solids

Maximum concentration	: 9,28E-03	:ug/g dw	: 3,25E-01	:ug/g OC
95 % concentration	: 8,70E-03	:ug/g dw	: 3,04E-01	:ug/g OC
Average concentration	: 4,97E-03	:ug/g dw	: 1,74E-01	:ug/g OC
Median concentration	: 5,03E-03	:ug/g dw	: 1,76E-01	:ug/g OC
Minimum concentration	: 7,99E-04	:ug/g dw	: 2,80E-02	:ug/g OC

#### Contaminant concentration in sediment after 1 year of use

Maximum concentration	: 1,85E-07	:ug/g dw	: 6,50E-06	:ug/g OC
95 % concentration	: 1,74E-07	:ug/g dw	: 6,09E-06	:ug/g OC
Average concentration	: 9,94E-08	:ug/g dw	: 3,48E-06	:ug/g OC
Median concentration	: 1,01E-07	:ug/g dw	: 3,53E-06	:ug/g OC
Minimum concentration	: 1,60E-08	:ug/g dw	: 5,59E-07	:ug/g OC

#### Contaminant concentration in sediment after 2 year of use

Maximum concentration	: 1,85E-07	:ug/g dw	: 6,50E-06	:ug/g OC
95 % concentration	: 1,74E-07	:ug/g dw	: 6,09E-06	:ug/g OC
Average concentration	: 9,94E-08	:ug/g dw	: 3,48E-06	:ug/g OC
Median concentration	: 1,01E-07	:ug/g dw	: 3,53E-06	:ug/g OC
Minimum concentration	: 1,60E-08	:ug/g dw	: 5,59E-07	:ug/g OC

#### Contaminant concentration in sediment after 5 year of use

Maximum concentration	: 1,85E-07	:ug/g dw	: 6,50E-06	:ug/g OC
95 % concentration	: 1,74E-07	:ug/g dw	: 6,09E-06	:ug/g OC
Average concentration	: 9,94E-08	:ug/g dw	: 3,48E-06	:ug/g OC
Median concentration	: 1,01E-07	:ug/g dw	: 3,53E-06	:ug/g OC
Minimum concentration	: 1,60E-08	:ug/g dw	: 5,59E-07	:ug/g OC

#### Contaminant concentration in sediment after 10 year of use

Maximum concentration	: 1,85E-07	:ug/ g dw	: 6,50E-06	:ug/ g OC
95 % concentration	: 1,74E-07	:ug/ g dw	: 6,09E-06	:ug/ g OC
Average concentration	: 9,94E-08	:ug/ g dw	: 3,48E-06	:ug/ g OC
Median concentration	: 1,01E-07	:ug/ g dw	: 3,53E-06	:ug/ g OC
Minimum concentration	: 1,60E-08	:ug/ g dw	: 5,59E-07	:ug/ g OC

#### *Results in surrounding waters*

##### Total concentration in water

Maximum concentration	: 5,63E-03	:ug/ l
95 % concentration	: 5,00E-03	:ug/ l
Average concentration	: 2,69E-03	:ug/ l
Median concentration	: 3,12E-03	:ug/ l
Minimum concentration	: 4,63E-09	:ug/ l

##### Dissolved concentration in water

Maximum concentration	: 5,56E-03	:ug/ l
95 % concentration	: 4,93E-03	:ug/ l
Average concentration	: 2,66E-03	:ug/ l
Median concentration	: 3,08E-03	:ug/ l
Minimum concentration	: 4,57E-09	:ug/ l

#### Contaminant concentration on suspended solids

Maximum concentration	: 1,59E-03	:ug/ g dw	: 5,56E-02	:ug/ g OC
95 % concentration	: 1,41E-03	:ug/ g dw	: 4,93E-02	:ug/ g OC
Average concentration	: 7,59E-04	:ug/ g dw	: 2,66E-02	:ug/ g OC
Median concentration	: 8,79E-04	:ug/ g dw	: 3,08E-02	:ug/ g OC
Minimum concentration	: 1,31E-09	:ug/ g dw	: 4,57E-08	:ug/ g OC

#### Contaminant concentration in sediment after 1 year of use

Maximum concentration	: 3,17E-08	:ug/g dw	: 1,11E-06	:ug/g OC
95 % concentration	: 2,82E-08	:ug/g dw	: 9,87E-07	:ug/g OC
Average concentration	: 1,52E-08	:ug/g dw	: 5,32E-07	:ug/g OC
Median concentration	: 1,76E-08	:ug/g dw	: 6,16E-07	:ug/g OC
Minimum concentration	: 2,61E-14	:ug/g dw	: 9,15E-13	:ug/g OC

#### Contaminant concentration in sediment after 2 year of use

Maximum concentration	: 3,17E-08	:ug/g dw	: 1,11E-06	:ug/g OC
95 % concentration	: 2,82E-08	:ug/g dw	: 9,87E-07	:ug/g OC
Average concentration	: 1,52E-08	:ug/g dw	: 5,32E-07	:ug/g OC
Median concentration	: 1,76E-08	:ug/g dw	: 6,16E-07	:ug/g OC
Minimum concentration	: 2,61E-14	:ug/g dw	: 9,15E-13	:ug/g OC

#### Contaminant concentration in sediment after 5 year of use

Maximum concentration	: 3,17E-08	:ug/g dw	: 1,11E-06	:ug/g OC
95 % concentration	: 2,82E-08	:ug/g dw	: 9,87E-07	:ug/g OC
Average concentration	: 1,52E-08	:ug/g dw	: 5,32E-07	:ug/g OC
Median concentration	: 1,76E-08	:ug/g dw	: 6,16E-07	:ug/g OC
Minimum concentration	: 2,61E-14	:ug/g dw	: 9,15E-13	:ug/g OC

#### Contaminant concentration in sediment after 10 year of use

Maximum concentration	: 3,17E-08	:ug/g dw	: 1,11E-06	:ug/g OC
95 % concentration	: 2,82E-08	:ug/g dw	: 9,87E-07	:ug/g OC
Average concentration	: 1,52E-08	:ug/g dw	: 5,32E-07	:ug/g OC
Median concentration	: 1,76E-08	:ug/g dw	: 6,16E-07	:ug/g OC
Minimum concentration	: 2,61E-14	:ug/g dw	: 9,15E-13	:ug/g OC

## MAMPEC - Input data sheet

### Compound

Name	:	Zinc-pyrithione	
Description	:	Zinc Omadine (ZnPT)	
Molecular mass	:	317,7	:g/Mol
Vapor pressure	:	1,00E-06	:Pa
Solubility	:	6,30E+00	:g/m3
Octanol-water coefficient	:	9,00E-01	:(-) Log (Kow)
Kd	:	0,00E+00	:m3/kg
Koc	:	4,00E+00	:(-) Log(Koc), Koc expressed as l/kg OrganicCarbon
Henry's coefficient	:	5,00E-05	:Pa.m3/mol
Melting temperature	:	260,0	:oC
pKa	:	0,0	:(-)
in water			
Biological degradation rate	:	1,76E-01	:1/d
Hydrolytic degradation rate	:	3,82E-02	:1/d
Photolytic degradation rate	:	9,20E-01	:1/d
in sediment			
Biological degradation rate	:	6,30E-01	:1/d
Hydrolytic degradation rate	:	8,13E+00	:1/d
Photolytic degradation rate	:	0,00E+00	:1/d
Advanced Photodegradation calculation	:		
Reference	:		

## Environment

Description	: Commercial harbour	
Silt concentration	: 35,0	:g/m3
Particular organic carbon conc	: 1,0	:g Organic Carbon/m3
Dissolved organic carbon conc	: 2,0	:g/m3
Temperature	: 15,0	:oC
Salinity	: 3,00E+01	:s.e.
Depth well-mixed sediment top layer	: 2,00E-01	: m
Sediment density	: 1,000E+03	:kg/m3
Fraction organic carbon in sediment	: 2,852E-02	:-/-
Nett sedimentation velocity	: 1,00E+00	:m/d
pH	: 7,5	:(-)
Chlorophyll	: 3,00	:ug/l
Latitude	: 50,00	degrees NH
Background concentrations	: 0,00E+00	:ug/l
Average windspeed	: 0,00	:m/s
Fraction wind perpendicular to harbour	: 0,00	:-/-
Daily maximum non tidal water level change	: 0,00	:m
Length of river, not part of harbor (x1)	: 2000	:m
Width of harbor (y1)	: 2000	:m
Length of harbor (x2)	: 10000	:m
Width of river (y2)	: 500	:m
Depth of harbor	: 20	:m
Length of open harbour mouth (x3)	: 5000	:m
Flow	: 1,5	:m/s
Flow of flushing into harbor	: 0	:m3/s
Tidal height	: 1,5	:m
Density difference	: 0,8	:kg/m3
Density difference flushing	: 0	:kg/m3

Tidal period	: 12,41	:h
Exchange surface	: 100000	:m2
Depth at harbour mouth	: 20	:m
Height underwater dam at mouth	: 0	:m
Width underwater dam at mouth	: 0	:m
Exchange volume in 1 tidal period	: 259090000	:m3
Reference	:	

### *Emission*

Description	: Commercial Harbour Biocide 100%
Load	: 12230,625 :g/d
Loading due to moving ships	: 973,2 :g/d
Loading due to ships at berth	: 11257,425 :g/d
Leaching rate moving ships	: 2,5 :ug/cm2/d
Leaching rate ships at berth	: 2,5 :ug/cm2/d
Number of ships at berth (Class 1)	: 0
Number of ships at berth (Class 2)	: 0
Number of ships at berth (Class 3)	: 57
Number of ships at berth (Class 4)	: 25,5
Number of ships at berth (Class 5)	: 24,5
Number of ships at berth (Class 6)	: 5,5
Number of ships at berth (Class 7)	: 7,5
Number of ships at berth (Class 8)	: 1,5
Number of ships at berth (Class 9)	: 0
Number of ships at berth (Class 10)	: 0
Number of moving ships (Class 1)	: 0
Number of moving ships (Class 2)	: 0
Number of moving ships (Class 3)	: 8,75
Number of moving ships (Class 4)	: 2,15
Number of moving ships (Class 5)	: 2,05
Number of moving ships (Class 6)	: 0,5
Number of moving ships (Class 7)	: 0,6



Number of moving ships (Class 8)	: 0,1	
Number of moving ships (Class 9)	: 0	
Number of moving ships (Class 10)	: 0	
Application factor (Class 1)	: 0	:%
Application factor (Class 2)	: 100	:%
Application factor (Class 3)	: 100	:%
Application factor (Class 4)	: 100	:%
Application factor (Class 5)	: 100	:%
Application factor (Class 6)	: 100	:%
Application factor (Class 7)	: 100	:%
Application factor (Class 8)	: 100	:%
Application factor (Class 9)	: 100	:%
Application factor (Class 10)	: 100	:%
Underwater ship area (Class 1)	: 20	:m2
Underwater ship area (Class 2)	: 120	:m2
Underwater ship area (Class 3)	: 450	:m2
Underwater ship area (Class 4)	: 3061	:m2
Underwater ship area (Class 5)	: 5999	:m2
Underwater ship area (Class 6)	: 9917	:m2
Underwater ship area (Class 7)	: 14814	:m2
Underwater ship area (Class 8)	: 22645	:m2
Underwater ship area (Class 9)	: 27547	:m2
Underwater ship area (Class 10)	: 39668	:m2
Ship Length (Class 1)	: 0–10	:m
Ship Length (Class 2)	: 10–50	:m
Ship Length (Class 3)	: 50–100	:m
Ship Length (Class 4)	: 100–150	:m
Ship Length (Class 5)	: 150–200	:m
Ship Length (Class 6)	: 200–250	:m
Ship Length (Class 7)	: 250–300	:m
Ship Length (Class 8)	: 300–350	:m
Ship Length (Class 9)	: 350–400	:m
Ship Length (Class 10)	: > 400	:m
Reference	: test	

### *Mampec - Result Sheet*

Run :  
Version : MamPec 2.5  
Run date : 16/05/2011 14:35:42  
Memo :

### *Input*

Environment : **Commercial harbour**  
Compound : **Copper (total)**  
Emission : **Commercial Harbour Cu 100%**  
Load : 2,45E+05:g/d

### *Results*

#### Total concentration in water

Maximum concentration	: 1,12E+01	:ug/l
95 % concentration	: 1,10E+01	:ug/l
Average concentration	: 5,11E+00	:ug/l
Median concentration	: 2,61E+00	:ug/l
Minimum concentration	: 2,08E+00	:ug/l

#### Dissolved concentration in water

Maximum concentration	: 5,45E+00	:ug/l
95 % concentration	: 5,39E+00	:ug/l
Average concentration	: 2,49E+00	:ug/l
Median concentration	: 1,27E+00	:ug/l
Minimum concentration	: 1,02E+00	:ug/l

#### Contaminant concentration on suspended solids

Maximum concentration	: 1,64E+02	:ug/ g dw
95 % concentration	: 1,62E+02	:ug/ g dw
Average concentration	: 7,48E+01	:ug/ g dw
Median concentration	: 3,82E+01	:ug/ g dw
Minimum concentration	: 3,05E+01	:ug/ g dw

#### Contaminant concentration in sediment after 1 year of use

Maximum concentration	: 1,01E+01	:ug/ g
95 % concentration	: 1,00E+01	:ug/ g
Average concentration	: 4,63E+00	:ug/ g
Median concentration	: 2,36E+00	:ug/ g
Minimum concentration	: 1,89E+00	:ug/ g

#### Contaminant concentration in sediment after 2 year of use

Maximum concentration	: 1,96E+01	:ug/ g
95 % concentration	: 1,94E+01	:ug/ g
Average concentration	: 8,97E+00	:ug/ g
Median concentration	: 4,58E+00	:ug/ g
Minimum concentration	: 3,65E+00	:ug/ g

#### Contaminant concentration in sediment after 5 year of use

Maximum concentration	: 4,47E+01	:ug/ g
95 % concentration	: 4,42E+01	:ug/ g
Average concentration	: 2,05E+01	:ug/ g
Median concentration	: 1,04E+01	:ug/ g
Minimum concentration	: 8,33E+00	:ug/ g

### Contaminant concentration in sediment after 10 year of use

Maximum concentration	: 7,72E+01	:ug/ g
95 % concentration	: 7,63E+01	:ug/ g
Average concentration	: 3,53E+01	:ug/ g
Median concentration	: 1,80E+01	:ug/ g
Minimum concentration	: 1,44E+01	:ug/ g

### *Results in surrounding waters*

#### Total concentration in water

Maximum concentration	: 2,27E+00	:ug/l
95 % concentration	: 2,24E+00	:ug/l
Average concentration	: 2,11E+00	:ug/l
Median concentration	: 2,12E+00	:ug/l
Minimum concentration	: 2,00E+00	:ug/l

#### Dissolved concentration in water

Maximum concentration	: 1,11E+00	:ug/l
95 % concentration	: 1,09E+00	:ug/l
Average concentration	: 1,03E+00	:ug/l
Median concentration	: 1,03E+00	:ug/l
Minimum concentration	: 9,75E-01	:ug/l

### Contaminant concentration on suspended solids

Maximum concentration	: 3,33E+01	:ug/ g dw
95 % concentration	: 3,28E+01	:ug/ g dw
Average concentration	: 3,09E+01	:ug/ g dw
Median concentration	: 3,10E+01	:ug/ g dw
Minimum concentration	: 2,93E+01	:ug/ g dw

#### Contaminant concentration in sediment after 1 year of use

Maximum concentration	: 2,06E+00	:ug/g
95 % concentration	: 2,03E+00	:ug/g
Average concentration	: 1,91E+00	:ug/g
Median concentration	: 1,92E+00	:ug/g
Minimum concentration	: 1,81E+00	:ug/g

#### Contaminant concentration in sediment after 2 year of use

Maximum concentration	: 3,99E+00	:ug/g
95 % concentration	: 3,93E+00	:ug/g
Average concentration	: 3,71E+00	:ug/g
Median concentration	: 3,72E+00	:ug/g
Minimum concentration	: 3,51E+00	:ug/g

#### Contaminant concentration in sediment after 5 year of use

Maximum concentration	: 9,10E+00	:ug/g
95 % concentration	: 8,96E+00	:ug/g
Average concentration	: 8,45E+00	:ug/g
Median concentration	: 8,48E+00	:ug/g
Minimum concentration	: 8,00E+00	:ug/g

#### Contaminant concentration in sediment after 10 year of use

Maximum concentration	: 1,57E+01	:ug/g
95 % concentration	: 1,55E+01	:ug/g
Average concentration	: 1,46E+01	:ug/g
Median concentration	: 1,46E+01	:ug/g
Minimum concentration	: 1,38E+01	:ug/g

## MAMPEC - Input data sheet

### Compound

Name	:	Copper	
Description	:	Copper (total)	
Molecular mass	:	63,5	:g/Mol
Vapor pressure	:	0,00E+00	:Pa
Solubility	:	1,00E-03	:g/m3
Octanol-water coefficient	:	0,00E+00	:(-) Log (Kow)
Kd	:	3,00E+01	:m3/kg
Koc	:	0,00E+00	:(-) Log(Koc), Koc expressed as l/kg OrganicCarbon
Henry's coefficient	:	0,00E+00	:Pa.m3/mol
Melting temperature	:	0,0	:oC
pKa	:	0,0	:(-)
in water			
Biological degradation rate	:	0,00E+00	:1/d
Hydrolytic degradation rate	:	0,00E+00	:1/d
Photolytic degradation rate	:	0,00E+00	:1/d
in sediment			
Biological degradation rate	:	0,00E+00	:1/d
Hydrolytic degradation rate	:	0,00E+00	:1/d
Photolytic degradation rate	:	0,00E+00	:1/d
Advanced Photodegradation calculation	:		
Reference	:		

## Environment

Description	: Commercial harbour	
Silt concentration	: 35,0	:g/m3
Particular organic carbon conc	: 1,0	:g Organic Carbon/m3
Dissolved organic carbon conc	: 2,0	:g/m3
Temperature	: 15,0	:OC
Salinity	: 3,00E+01	:s.e.
Depth well-mixed sediment top layer	: 2,00E-01	: m
Sediment density	: 1,000E+03	:kg/m3
Fraction organic carbon in sediment	: 2,852E-02	:--
Nett sedimentation velocity	: 1,00E+00	:m/d
pH	: 7,5	:(-)
Chlorophyll	: 3,00	:ug/l
Latitude	: 50,00	degrees NH
Background concentrations	: 2,00E+00	:ug/l
Average windspeed	: 0,00	:m/s
Fraction wind perpendicular to harbour	: 0,00	:--
Daily maximum non tidal water level change	: 0,00	:m
Length of river, not part of harbor (x1)	: 2000	:m
Width of harbor (y1)	: 2000	:m
Length of harbor (x2)	: 10000	:m
Width of river (y2)	: 500	:m
Depth of harbor	: 20	:m
Length of open harbour mouth (x3)	: 5000	:m
Flow	: 1,5	:m/s
Flow of flushing into harbor	: 0	:m3/s
Tidal height	: 1,5	:m
Density difference	: 0,8	:kg/m3
Density difference flushing	: 0	:kg/m3

Tidal period	: 12,41	:h
Exchange surface	: 100000	:m2
Depth at harbour mouth	: 20	:m
Height underwater dam at mouth	: 0	:m
Width underwater dam at mouth	: 0	:m
Exchange volume in 1 tidal period	: 259090000	:m3
Reference	:	

### *Emission*

Description	: Commercial Harbour Cu 100%
Load	: 244612,5 :g/d
Loading due to moving ships	: 19464 :g/d
Loading due to ships at berth	: 225148,5 :g/d
Leaching rate moving ships	: 50 :ug/cm2/d
Leaching rate ships at berth	: 50 :ug/cm2/d
Number of ships at berth (Class 1)	: 0
Number of ships at berth (Class 2)	: 0
Number of ships at berth (Class 3)	: 57
Number of ships at berth (Class 4)	: 25,5
Number of ships at berth (Class 5)	: 24,5
Number of ships at berth (Class 6)	: 5,5
Number of ships at berth (Class 7)	: 7,5
Number of ships at berth (Class 8)	: 1,5
Number of ships at berth (Class 9)	: 0
Number of ships at berth (Class 10)	: 0
Number of moving ships (Class 1)	: 0
Number of moving ships (Class 2)	: 0
Number of moving ships (Class 3)	: 8,75
Number of moving ships (Class 4)	: 2,15
Number of moving ships (Class 5)	: 2,05
Number of moving ships (Class 6)	: 0,5
Number of moving ships (Class 7)	: 0,6
Number of moving ships (Class 8)	: 0,1



Number of moving ships (Class 9)	: 0	
Number of moving ships (Class 10)	: 0	
Application factor (Class 1)	: 0	:%
Application factor (Class 2)	: 100	:%
Application factor (Class 3)	: 100	:%
Application factor (Class 4)	: 100	:%
Application factor (Class 5)	: 100	:%
Application factor (Class 6)	: 100	:%
Application factor (Class 7)	: 100	:%
Application factor (Class 8)	: 100	:%
Application factor (Class 9)	: 100	:%
Application factor (Class 10)	: 100	:%
Underwater ship area (Class 1)	: 20	:m2
Underwater ship area (Class 2)	: 120	:m2
Underwater ship area (Class 3)	: 450	:m2
Underwater ship area (Class 4)	: 3061	:m2
Underwater ship area (Class 5)	: 5999	:m2
Underwater ship area (Class 6)	: 9917	:m2
Underwater ship area (Class 7)	: 14814	:m2
Underwater ship area (Class 8)	: 22645	:m2
Underwater ship area (Class 9)	: 27547	:m2
Underwater ship area (Class 10)	: 39668	:m2
Ship Length (Class 1)	: 0–10	:m
Ship Length (Class 2)	: 10–50	:m
Ship Length (Class 3)	: 50–100	:m
Ship Length (Class 4)	: 100–150	:m
Ship Length (Class 5)	: 150–200	:m
Ship Length (Class 6)	: 200–250	:m
Ship Length (Class 7)	: 250–300	:m
Ship Length (Class 8)	: 300–350	:m
Ship Length (Class 9)	: 350–400	:m
Ship Length (Class 10)	: > 400	:m
Reference	:	

### *Mampec - Result Sheet*

Run :  
Version : MamPec 2.5  
Run date : 16/05/2011 15:53:02  
Memo :

### *Input*

Environment : **Commercial harbour**  
Compound : **Seanine (DCOIT)**  
Emission : **Commercial Harbour Biocide 100%**  
Load : 1,22E+04.g/d

### *Results*

#### Total concentration in water

Maximum concentration	: 6,48E-03	:ug/l
95 % concentration	: 6,44E-03	:ug/l
Average concentration	: 2,49E-03	:ug/l
Median concentration	: 1,82E-03	:ug/l
Minimum concentration	: 3,60E-04	:ug/l

#### Dissolved concentration in water

Maximum concentration	: 6,35E-03	:ug/l
95 % concentration	: 6,32E-03	:ug/l
Average concentration	: 2,44E-03	:ug/l
Median concentration	: 1,78E-03	:ug/l
Minimum concentration	: 3,53E-04	:ug/l

#### Contaminant concentration on suspended solids

Maximum concentration	: 2,81E-03	:ug/g dw	: 9,83E-02	:ug/g OC
95 % concentration	: 2,80E-03	:ug/g dw	: 9,78E-02	:ug/g OC
Average concentration	: 1,08E-03	:ug/g dw	: 3,77E-02	:ug/g OC
Median concentration	: 7,90E-04	:ug/g dw	: 2,76E-02	:ug/g OC
Minimum concentration	: 1,56E-04	:ug/g dw	: 5,46E-03	:ug/g OC

#### Contaminant concentration in sediment after 1 year of use

Maximum concentration	: 2,98E-08	:ug/g dw	: 1,04E-06	:ug/g OC
95 % concentration	: 2,96E-08	:ug/g dw	: 1,04E-06	:ug/g OC
Average concentration	: 1,14E-08	:ug/g dw	: 4,01E-07	:ug/g OC
Median concentration	: 8,37E-09	:ug/g dw	: 2,94E-07	:ug/g OC
Minimum concentration	: 1,66E-09	:ug/g dw	: 5,80E-08	:ug/g OC

#### Contaminant concentration in sediment after 2 year of use

Maximum concentration	: 2,98E-08	:ug/g dw	: 1,04E-06	:ug/g OC
95 % concentration	: 2,96E-08	:ug/g dw	: 1,04E-06	:ug/g OC
Average concentration	: 1,14E-08	:ug/g dw	: 4,01E-07	:ug/g OC
Median concentration	: 8,37E-09	:ug/g dw	: 2,94E-07	:ug/g OC
Minimum concentration	: 1,66E-09	:ug/g dw	: 5,80E-08	:ug/g OC

#### Contaminant concentration in sediment after 5 year of use

Maximum concentration	: 2,98E-08	:ug/g dw	: 1,04E-06	:ug/g OC
95 % concentration	: 2,96E-08	:ug/g dw	: 1,04E-06	:ug/g OC
Average concentration	: 1,14E-08	:ug/g dw	: 4,01E-07	:ug/g OC
Median concentration	: 8,37E-09	:ug/g dw	: 2,94E-07	:ug/g OC
Minimum concentration	: 1,66E-09	:ug/g dw	: 5,80E-08	:ug/g OC

#### Contaminant concentration in sediment after 10 year of use

Maximum concentration	: 2,98E-08	:ug/ g dw	: 1,04E-06	:ug/ g OC
95 % concentration	: 2,96E-08	:ug/ g dw	: 1,04E-06	:ug/ g OC
Average concentration	: 1,14E-08	:ug/ g dw	: 4,01E-07	:ug/ g OC
Median concentration	: 8,37E-09	:ug/ g dw	: 2,94E-07	:ug/ g OC
Minimum concentration	: 1,66E-09	:ug/ g dw	: 5,80E-08	:ug/ g OC

#### Results in surrounding waters

##### Total concentration in water

Maximum concentration	: 4,88E-04	:ug/ l
95 % concentration	: 4,41E-04	:ug/ l
Average concentration	: 2,19E-04	:ug/ l
Median concentration	: 2,15E-04	:ug/ l
Minimum concentration	: 4,81E-10	:ug/ l

##### Dissolved concentration in water

Maximum concentration	: 4,78E-04	:ug/ l
95 % concentration	: 4,32E-04	:ug/ l
Average concentration	: 2,14E-04	:ug/ l
Median concentration	: 2,11E-04	:ug/ l
Minimum concentration	: 4,71E-10	:ug/ l

#### Contaminant concentration on suspended solids

Maximum concentration	: 2,12E-04	:ug/ g dw	: 7,40E-03	:ug/ g OC
95 % concentration	: 1,91E-04	:ug/ g dw	: 6,69E-03	:ug/ g OC
Average concentration	: 9,49E-05	:ug/ g dw	: 3,32E-03	:ug/ g OC
Median concentration	: 9,32E-05	:ug/ g dw	: 3,26E-03	:ug/ g OC
Minimum concentration	: 2,09E-10	:ug/ g dw	: 7,30E-09	:ug/ g OC

#### Contaminant concentration in sediment after 1 year of use

Maximum concentration	: 2,24E-09	:ug/g dw	: 7,87E-08	:ug/g OC
95 % concentration	: 2,03E-09	:ug/g dw	: 7,11E-08	:ug/g OC
Average concentration	: 1,01E-09	:ug/g dw	: 3,53E-08	:ug/g OC
Median concentration	: 9,88E-10	:ug/g dw	: 3,46E-08	:ug/g OC
Minimum concentration	: 2,21E-15	:ug/g dw	: 7,75E-14	:ug/g OC

#### Contaminant concentration in sediment after 2 year of use

Maximum concentration	: 2,24E-09	:ug/g dw	: 7,87E-08	:ug/g OC
95 % concentration	: 2,03E-09	:ug/g dw	: 7,11E-08	:ug/g OC
Average concentration	: 1,01E-09	:ug/g dw	: 3,53E-08	:ug/g OC
Median concentration	: 9,88E-10	:ug/g dw	: 3,46E-08	:ug/g OC
Minimum concentration	: 2,21E-15	:ug/g dw	: 7,75E-14	:ug/g OC

#### Contaminant concentration in sediment after 5 year of use

Maximum concentration	: 2,24E-09	:ug/g dw	: 7,87E-08	:ug/g OC
95 % concentration	: 2,03E-09	:ug/g dw	: 7,11E-08	:ug/g OC
Average concentration	: 1,01E-09	:ug/g dw	: 3,53E-08	:ug/g OC
Median concentration	: 9,88E-10	:ug/g dw	: 3,46E-08	:ug/g OC
Minimum concentration	: 2,21E-15	:ug/g dw	: 7,75E-14	:ug/g OC

#### Contaminant concentration in sediment after 10 year of use

Maximum concentration	: 2,24E-09	:ug/g dw	: 7,87E-08	:ug/g OC
95 % concentration	: 2,03E-09	:ug/g dw	: 7,11E-08	:ug/g OC
Average concentration	: 1,01E-09	:ug/g dw	: 3,53E-08	:ug/g OC
Median concentration	: 9,88E-10	:ug/g dw	: 3,46E-08	:ug/g OC
Minimum concentration	: 2,21E-15	:ug/g dw	: 7,75E-14	:ug/g OC

## MAMPEC - Input data sheet

### Compound

Name	:	Seanine	
Description	:	Seanine (DiCloroOctilIsoTiazolona, DCOIT)	
Molecular mass	:	282,	:g/Mol
Vapor pressure	:	4,50E-06	:Pa
Solubility	:	4,70E+00	:g/m3
Octanol-water coefficient	:	2,85E+00	:(-) Log (Kow)
Kd	:	0,00E+00	:m3/kg
Koc	:	4,19E+00	:(-) Log(Koc), Koc expressed as l/kg OrganicCarbon
Henry's coefficient	:	6,00E-09	:Pa.m3/mol
Melting temperature	:	41,0	:oC
pKa	:	14,0	:(-)
in water			
Biological degradation rate	:	1,65E+01	:1/d
Hydrolytic degradation rate	:	5,00E-02	:1/d
Photolytic degradation rate	:	0,00E+00	:1/d
in sediment			
Biological degradation rate	:	1,65E+01	:1/d
Hydrolytic degradation rate	:	0,00E+00	:1/d
Photolytic degradation rate	:	0,00E+00	:1/d
Advanced Photodegradation calculation	:		
Reference	:		

## Environment

Description	: Commercial harbour	
Silt concentration	: 35,0	:g/m <sup>3</sup>
Particular organic carbon conc	: 1,0	:g Organic Carbon/m <sup>3</sup>
Dissolved organic carbon conc	: 2,0	:g/m <sup>3</sup>
Temperature	: 15,0	:oC
Salinity	: 3,00E+01	:s.e.
Depth well-mixed sediment top layer	: 2,00E-01	: m
Sediment density	: 1,000E+03	:kg/m <sup>3</sup>
Fraction organic carbon in sediment	: 2,852E-02	: -/-
Nett sedimentation velocity	: 1,00E+00	:m/d
pH	: 7,5	:(-)
Chlorophyll	: 3,00	:ug/l
Latitude	: 50,00	degrees NH
Background concentrations	: 0,00E+00	:ug/l
Average windspeed	: 0,00	:m/s
Fraction wind perpendicular to harbour	: 0,00	: -/-
Daily maximum non tidal water level change	: 0,00	:m
Length of river, not part of harbor (x1)	: 2000	:m
Width of harbor (y1)	: 2000	:m
Length of harbor (x2)	: 10000	:m
Width of river (y2)	: 500	:m
Depth of harbor	: 20	:m
Length of open harbour mouth (x3)	: 5000	:m
Flow	: 1,5	:m/s
Flow of flushing into harbor	: 0	:m <sup>3</sup> /s
Tidal height	: 1,5	:m
Density difference	: 0,8	:kg/m <sup>3</sup>
Density difference flushing	: 0	:kg/m <sup>3</sup>

Tidal period	: 12,41	:h
Exchange surface	: 100000	:m2
Depth at harbour mouth	: 20	:m
Height underwater dam at mouth	: 0	:m
Width underwater dam at mouth	: 0	:m
Exchange volume in 1 tidal period	: 259090000	:m3
Reference	:	

### *Emission*

Description	: Commercial Harbour Biocide 100%
Load	: 12230,625 :g/d
Loading due to moving ships	: 973,2 :g/d
Loading due to ships at berth	: 11257,425 :g/d
Leaching rate moving ships	: 2,5 :ug/cm2/d
Leaching rate ships at berth	: 2,5 :ug/cm2/d
Number of ships at berth (Class 1)	: 0
Number of ships at berth (Class 2)	: 0
Number of ships at berth (Class 3)	: 57
Number of ships at berth (Class 4)	: 25,5
Number of ships at berth (Class 5)	: 24,5
Number of ships at berth (Class 6)	: 5,5
Number of ships at berth (Class 7)	: 7,5
Number of ships at berth (Class 8)	: 1,5
Number of ships at berth (Class 9)	: 0
Number of ships at berth (Class 10)	: 0
Number of moving ships (Class 1)	: 0
Number of moving ships (Class 2)	: 0
Number of moving ships (Class 3)	: 8,75
Number of moving ships (Class 4)	: 2,15
Number of moving ships (Class 5)	: 2,05
Number of moving ships (Class 6)	: 0,5
Number of moving ships (Class 7)	: 0,6



Number of moving ships (Class 8)	: 0,1	
Number of moving ships (Class 9)	: 0	
Number of moving ships (Class 10)	: 0	
Application factor (Class 1)	: 0	:%
Application factor (Class 2)	: 100	:%
Application factor (Class 3)	: 100	:%
Application factor (Class 4)	: 100	:%
Application factor (Class 5)	: 100	:%
Application factor (Class 6)	: 100	:%
Application factor (Class 7)	: 100	:%
Application factor (Class 8)	: 100	:%
Application factor (Class 9)	: 100	:%
Application factor (Class 10)	: 100	:%
Underwater ship area (Class 1)	: 20	:m2
Underwater ship area (Class 2)	: 120	:m2
Underwater ship area (Class 3)	: 450	:m2
Underwater ship area (Class 4)	: 3061	:m2
Underwater ship area (Class 5)	: 5999	:m2
Underwater ship area (Class 6)	: 9917	:m2
Underwater ship area (Class 7)	: 14814	:m2
Underwater ship area (Class 8)	: 22645	:m2
Underwater ship area (Class 9)	: 27547	:m2
Underwater ship area (Class 10)	: 39668	:m2
Ship Length (Class 1)	: 0–10	:m
Ship Length (Class 2)	: 10–50	:m
Ship Length (Class 3)	: 50–100	:m
Ship Length (Class 4)	: 100–150	:m
Ship Length (Class 5)	: 150–200	:m
Ship Length (Class 6)	: 200–250	:m
Ship Length (Class 7)	: 250–300	:m
Ship Length (Class 8)	: 300–350	:m
Ship Length (Class 9)	: 350–400	:m
Ship Length (Class 10)	: > 400	:m
Reference	: test	